



Universidad de Navarra

Facultad de Ciencias

***FOTOACTIVACIÓN DE PRECURSORES SOL-GEL  
PARA LA PREPARACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS  
FERROELÉCTRICAS DE  $\text{PbTiO}_3$  A BAJA  
TEMPERATURA***

***NEKANE MARTÍN ARBELLA***







Universidad de Navarra

Facultad de Ciencias

**FOTOACTIVACIÓN DE PRECURSORES SOL-GEL  
PARA LA PREPARACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS  
FERROELÉCTRICAS DE  $PbTiO_3$  A BAJA  
TEMPERATURA**

Memoria presentada por Da. Nekane Martín Arbella para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Navarra

El presente trabajo ha sido realizado bajo nuestra dirección en los Departamentos de Química y Edafología de la Facultad de Ciencias (Universidad de Navarra) y de Materiales para las Tecnologías de la Información del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC) y autorizamos su presentación ante el Tribunal que lo ha de juzgar.

Pamplona, 13 de Diciembre de 2011

Dr. Rafael Sirera Bejarano

Dra. María Lourdes Calzada Coco





A mis padres, Pili y Juan



A Iosu





## AGRADECIMIENTOS

Esta tesis doctoral se ha llevado a cabo en el Departamento de Química y Edafología de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Navarra en colaboración con el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICMM-CSIC). Ha sido realizada bajo la dirección del Dr. Rafael Sirera Bejarano y de la Dra. M<sup>a</sup> Lourdes Calzada Coco. Quiero agradecer a la Asociación de Amigos de la Universidad de Navarra y al Gobierno de Navarra la concesión de una beca para poder llevar a cabo este trabajo, enmarcado dentro de los proyectos MAT2007-61409: "Nanoferroeléctricos para dispositivos integrados. Métodos de depósito químico de disoluciones de bajo coste energético y nanocaracterización eléctrica." y MAT2010-15365: "Capas y multicapas delgadas ferroeléctricas para dispositivos integrados. Composiciones y métodos de depósito químico de disoluciones de bajo impacto ambiental."

Durante los cuatro años que ha durado esta etapa muchos han sido los momentos de desánimo y desorientación. Por este motivo, me gustaría agradecer en estas líneas a todas las personas que han estado ahí para echarme una mano.

Primeramente, agradecer a los miembros de la sublínea de Electrocerámicas para las Tecnologías de la Información del ICMM-CSIC por su calurosa acogida en el Instituto. Todos ellos han tomado parte en mayor o menor medida en este trabajo.

A la Dra. M<sup>a</sup> Lourdes Calzada, codirectora de esta tesis doctoral, le agradezco la constante preocupación, esfuerzo y ayuda que me ha proporcionado en la realización de este trabajo, su comprensión en los malos momentos pasados y la flexibilidad que me dio para sobrellevar la lejanía del hogar. Junto con ella al Dr. Rafael Sirera, también codirector de este trabajo y quien me propuso entrar en este proyecto. Hasta entonces no me había planteado dedicarme a la investigación y decidí aceptar la oportunidad que me ofreció.

Él también ha sido muy paciente conmigo y me ha enseñado muchas cosas tanto desde el punto de vista académico como personal.

Al Dr. Ricardo Jiménez, con quien he compartido tantos ratos aprendiendo a realizar las medidas eléctricas, el funcionamiento de los aparatos y la discusión de los resultados. Él ha sido clave en toda la parte física que se ha estudiado en esta tesis. También agradecer la paciencia que tuvo ante mis limitaciones en este ámbito y sus buenas palabras en el día a día.

Al Dr. Miguel Algueró y la Dra. Alicia Castro por su atención prestada en mi primer congreso en el que me encontraba perdida y tan nerviosa, junto con todos los que me acompañaron.

A Cova, primeriza igual que yo, con la que he compartido muchas experiencias como estudiante de doctorado y me he desahogado, junto con Adrián aunque se quedara por el camino, con quien además compartí los años de carrera.

También a Álvaro García, experto en temas de informática y en que todos los equipos estropeados de repente funcionaran, y David Alonso, técnicos del Instituto que colaboraban conmigo para solucionar cualquier problema que se me presentara. Ellos, imprescindibles en el laboratorio, han facilitado mucho mi tarea. Tras la marcha de David, apareció el Dr. Íñigo Bretos, un modelo para mí tanto en el trabajo como investigador, como en ser buen compañero. Tampoco olvido a las nuevas incorporaciones, a quienes yo sí podía enseñar algo y que me ayudaban a desconectar de vez en cuando, como Carmen o José Luis.

No debo olvidar la colaboración de Carmen Elizalde y la Dra. Silvia Galiano, del Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica de la Universidad de Navarra, de las Dras. Virginia Díez e Isabel Sobrados del ICMM y de la Dra. Gloria Tardajos de la Universidad Complutense. Todas ellas han intervenido en la realización de las medidas de RMN y me han ayudado en la interpretación de los resultados. Asimismo, también quiero agradecer al Dr.

Gustavo González su colaboración en la interpretación de resultados en las medidas de absorción IR y UV-visible.

Tampoco olvido a los compañeros del departamento de Química y Edafología de la Universidad de Navarra, en la misma situación que yo y con los que he compartido momentos de alegría por los éxitos conseguidos e inquietudes en los malos momentos: Rubén, Estefanía, Bárbara, Raquel, Maitane, Nekane... Y por supuesto a Eneko, mi compañero de fatigas. Él ha recorrido el mismo camino que yo desde que empezamos la carrera, ha sido un gran apoyo y me ha ayudado muchísimo durante todos estos años.

Y por supuesto a Marisa, la secretaria más eficiente, sin la cual esta tesis nunca habría llegado a ver la luz.

Agradezco también a mi familia el apoyo que me ha brindado. Tanto a mis padres, Pili y Juan, como a mis hermanas, Katia y Mirian, ellos me animaron a entrar en el mundo de la investigación, me escucharon cuando las cosas no salían como esperaba y me aconsejaban cuando tenía dudas sobre qué hacer con mi futuro.

Por último y no por ello menos importante, quiero agradecer a Iosu el apoyo que me ha brindado durante todos estos años. Por la paciencia que ha tenido en mis momentos de crisis, la nostalgia que se siente en la distancia y su cariño en todo momento. Gracias.



---

## RESUMEN

La multifuncionalidad de los materiales ferroeléctricos los hace muy útiles en aplicaciones tales como memorias no volátiles, sensores de infrarrojo o sistemas microelectromecánicos. La constante evolución de los dispositivos electrónicos hacia la miniaturización exige la integración del ferroeléctrico con la tecnología del silicio, y por lo tanto, su fabricación en forma de lámina delgada sobre un sustrato semiconductor.

La formación de la fase cristalina, responsable de la respuesta ferroeléctrica, requiere altas temperaturas (hasta 600°C). Esto supone un problema a la hora de integrar el ferroeléctrico en el circuito semiconductor, puesto que estos dispositivos no son capaces de soportar temperaturas superiores a 500°C sin degradarse. Además, en la actualidad se están llevando a cabo nuevas investigaciones enfocadas a incrementar la versatilidad de los dispositivos, lo que se traduce en la utilización de nuevos sustratos poliméricos, lo que exige trabajar con temperaturas por debajo incluso de 450°C. Esta es la razón por la que la comunidad científica y tecnológica busca nuevas estrategias de reducción de la temperatura de procesamiento de películas de óxidos funcionales.

Este trabajo utiliza con éxito un método denominado depósito fotoquímico de disoluciones ("Photo-Chemical Solution Deposition", PCSD) como vía para reducir la temperatura de procesamiento de láminas delgadas. Este método consiste en aplicar radiación UV sobre las películas amorfas depositadas a partir de las disoluciones con el fin de favorecer la cristalización del óxido ferroeléctrico a baja temperatura, para lo cual se requiere que dichas disoluciones sean fotosensibles, que sean capaces de absorber la luz UV. Con estos antecedentes se han pretendido abordar dos aspectos principales en el desarrollo de este trabajo, por una parte el estudio de sistemas sol-gel basados en óxidos mixtos multifuncionales, como lo es el sistema PbO-TiO<sub>2</sub>, con una alta fotosensibilidad en UV y, por otra, la viabilidad de precursores sol-gel fotosensibles para la fabricación mediante PCSD de láminas ferroeléctricas a temperaturas compatibles con la tecnología del silicio.

En la presente tesis doctoral se han preparado y caracterizado, desde un punto de vista estructural, microestructural y eléctrico, láminas delgadas ferroeléctricas de titanato de plomo ( $\text{PbTiO}_3$ , PT) a tan sólo  $400^\circ\text{C}$  mediante PCSD, diseñando para ello una nueva estrategia de síntesis de las disoluciones precursoras. La fabricación de las láminas se ha llevado a cabo mediante el depósito de las disoluciones por spin-coating sobre sustratos de  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/(100)\text{Si}$  seguido de un secado y un tratamiento térmico en un horno RTP combinado con irradiación UV para favorecer la eliminación de los orgánicos y la cristalización del óxido a baja temperatura. El titanato de plomo cristaliza con estructura perovskita y es el ferroeléctrico por excelencia, presentando un alto valor de polarización espontánea  $P_s \sim 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Por este motivo, este óxido ha sido elegido como objeto de este estudio.

El responsable de una reducción tan significativa en la temperatura de procesamiento de las películas de PT es un compuesto fotosensible, N-metildietanolamina (MDEA), utilizado por primera vez en la fabricación de láminas con este fin, que no presenta toxicidad y con un máximo de absorción muy próximo a la longitud de onda de la lámpara utilizada en la irradiación (222 nm). La caracterización de los soles pone de manifiesto que el MDEA forma complejos con los cationes metálicos presentes en el sistema, que son los responsables de una alta absorción en el UV a través de un proceso de transferencia de carga, un tipo de transición electrónica con coeficientes de absorptividad molar muy superiores a los que presentan las transiciones  $\pi-\pi^*$ , que son las que experimentan habitualmente las disoluciones precursoras fotoactivadas en la técnica PCSD.

La reducción en la temperatura de cristalización del óxido se debe tanto al aumento de la fotosensibilidad de las disoluciones precursoras debido a la existencia de transferencias de carga en los complejos que forma el compuesto MDEA, como a un fenómeno de autoignición que tiene lugar en el sistema debido a la presencia del nitrógeno del MDEA junto a un alto contenido de orgánicos, que origina una gran cantidad de energía que el sistema consume en la cristalización del óxido, reduciéndose así la

temperatura. De esta forma, MDEA proporciona unos resultados que otros fotoactivadores no permiten obtener.

De este modo, se esperarían los mismos efectos para cualquier composición que contuviera al menos un catión de configuración  $d^0$  o  $d^{10}$ , puesto que son los complejos que forma el MDEA con los cationes metálicos de este tipo los responsables del aumento de la fotosensibilidad de las disoluciones precursoras a través de las transferencias de carga. Como las principales familias de ferroeléctricos contienen cationes de este tipo, esta nueva estrategia de síntesis abre las puertas a la preparación de una gran variedad de composiciones de óxidos mixtos funcionales con gran interés aplicativo en dispositivos electrónicos.





## ABSTRACT

The multifunctionality in ferroelectric materials makes them very useful in applications such as non-volatile memories, infrared sensors or microelectromechanical systems. The constant evolution of the electronic devices towards miniaturization requires the integration of the ferroelectric in the Si-technology, and therefore, its manufacture as a thin film onto a semiconductor substrate.

The formation of the crystalline phase, responsible for the ferroelectric response, requires high temperatures (up to 600°C). This is a problem when integrating the ferroelectric in the semiconductor circuit, since these devices are not capable of withstanding temperatures over 500°C without degradation. In addition, further investigations are currently being carried out focused on increasing the versatility of the devices, what involves the use of new polymeric substrates, which requires working at temperatures below 450°C. This is the reason why the scientific and technological communities are seeking new strategies to reduce the processing temperature of functional oxide films.

This work has successfully used a method called Photo-Chemical Solution Deposition (PCSD) as a way to reduce the processing temperature of thin films. This method involves applying UV irradiation of the amorphous films deposited from the precursor solutions in order to promote crystallization of the ferroelectric oxide at low temperature, what requires that such solutions are photosensitive, which are capable of absorbing UV light. With this background it has been attempted to address two main aspects in the development of this work, firstly the study of sol-gel systems based on multifunctional mixed oxides, such as PbO-TiO<sub>2</sub> system, with high UV photosensitivity and otherwise, the viability of photosensitive sol-gel precursors for manufacturing ferroelectric thin films by PCSD at temperatures compatible with Si-technology.

In this thesis ferroelectric thin films of lead titanate (PbTiO<sub>3</sub>, PT) have been

prepared at only 400°C by PCSD and characterized from a structural, microstructural and electrical point of view, designing a new synthesis strategy of the precursor solutions. The fabrication of the films has been carried out by spin-coating the solutions onto Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/(100) substrates, followed by drying and thermal treatment in a RTP oven combined with UV irradiation for the removal of organics and low temperature crystallization of the oxide. The lead titanate crystallizes with perovskite structure and it is a classical ferroelectric, showing a high value of spontaneous polarization  $P_s \sim 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . For this reason, this oxide has been chosen as the object of this study.

The head of such a significant reduction in the processing temperature of the PT film is a photosensitive compound, N-methyldiethanolamine (MDEA), used for the first time in the fabrication of films for this purpose, which has no toxicity and shows a maximum absorption close to the wavelength of the lamp used in the irradiation (222 nm). The characterization of the sols shows that MDEA forms complexes with the metal cations present in the system, which are responsible for a high UV absorption through a charge transference process, a type of electronic transition with molar absorption coefficients much higher than  $\pi-\pi^*$  transitions, which are commonly experienced by photoactivated precursor solutions in the PCSD technique.

The reduction in the crystallization temperature of the oxide is due both to the increased photosensitivity of the precursor solutions because of the existence of charge transferances in the complex that forms the compound MDEA as a self-combustion process that takes place in the system due to the high content of organics and nitrogen of the MDEA, which causes a large amount of energy that the system spends in the crystallization of the oxide reducing the temperature. Thus, MDEA provides results that other photoactivators are not able to provide.

In this way, the same effects would be expected for any composition that contains at least one cation with a  $d^0$  or  $d^{10}$  configuration, since the complexes formed by the MDEA with metal cations are responsible for the

increased photosensitivity of precursor solutions through a charge transference process. As the main families of ferroelectrics contain cations of this type, this new synthesis strategy opens the door to the preparation of a wide range of compositions of functional mixed oxides of high interest for applications in electronic devices.



## **CAPÍTULO 1. Introducción**

1.1. Láminas delgadas ferroeléctricas.....	39
1.1.1. Memorias dinámicas de acceso aleatorio .....	40
1.1.2. Memorias ferroeléctricas dinámicas de acceso aleatorio no volátiles .....	40
1.1.3. Sistemas microelectromecánicos .....	41
1.1.4. Sensores de infrarrojo .....	41
1.1.5. Sistemas ópticos y electro-ópticos.....	42
1.2. Métodos de preparación de láminas delgadas ferroeléctricas.....	43
1.2.1. Pulverización catódica.....	44
1.2.2. Ablación con láser .....	45
1.2.3. Depósito químico en fase vapor (CVD) y de metalorgánicos en fase vapor (MOCVD).....	46
1.2.4. Depósito químico de disoluciones (CSD).....	46
1.3. Procesado de láminas delgadas ferroeléctricas a baja temperatura.....	56
1.3.1. Necesidad de la reducción de la temperatura de procesado de las láminas delgadas ferroeléctricas.....	56
1.3.2. Estrategias para el procesado a baja temperatura de láminas delgadas ferroeléctricas.....	58
1.3.2.1. Efectos de la irradiación UV sobre las películas delgadas derivadas de sistemas sol-gel.....	63
1.3.3. Preparación de láminas delgadas a baja temperatura por el método Photo-Chemical Solution Deposition .....	65
1.4. Ferroelectricidad en la perovskita $\text{PbTiO}_3$ .....	72
1.5. Planteamiento y objetivos del trabajo .....	76

## **CAPÍTULO 2. Procedimiento experimental**

2.1. Soles precursores de titanato de plomo .....	79
2.1.1. Síntesis de los soles precursores de titanato de plomo .....	79
2.1.1.1. Descripción del montaje experimental .....	80
2.1.1.2. Síntesis del sol de titanato de plomo e incorporación del fotoactivador .....	81
2.1.1.3. Preparación del sol de titanio (IV) y del sol de plomo (II) e incorporación del fotoactivador .....	84

2.1.2. Caracterización físico-química de los soles precursores de titanato de plomo .....	86
2.1.2.1. Viscosidad, densidad y concentración .....	86
2.1.2.2. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) .....	88
2.1.2.3. Espectroscopía infrarroja (IR) .....	92
2.1.2.4. Resonancia magnética nuclear (RMN): $^1\text{H}$ -RMN y $^{13}\text{C}$ -RMN .....	95
2.1.2.5. Análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD) .....	99
2.1.2.6. Difracción de rayos X (DRX) .....	101
2.2. Láminas de titanato de plomo .....	105
2.2.1. Preparación de las láminas delgadas ferroeléctricas de titanato de plomo .....	105
2.2.1.1. Depósito de los soles sobre sustratos.....	105
2.2.1.2. Cristalización de las láminas .....	108
2.2.2. Caracterización de las láminas delgadas ferroeléctricas de titanato de plomo .....	110
2.2.2.1. Determinación del espesor de las láminas .....	110
2.2.2.2. Análisis estructural de las láminas .....	111
2.2.2.3. Análisis microestructural de las láminas .....	112
2.2.2.4. Caracterización ferroeléctrica de las láminas: ciclos de histéresis y de densidad de corriente AC....	115

### **CAPÍTULO III. Láminas delgadas ferroeléctricas de $\text{PbTiO}_3$ a baja temperatura mediante la fotoactivación de precursores sol-gel**

3.1. Fotoactivación de precursores sol-gel para la preparación de láminas delgadas ferroeléctricas de $\text{PbTiO}_3$ .....	121
3.2. Precursores sol-gel fotosensibles de $\text{PbTiO}_3$ utilizando como fotoactivadores los compuestos MDEA y PPA .....	129
3.2.1. Efecto de la incorporación de MDEA y PPA en los soles precursores de $\text{PbTiO}_3$ .....	132
3.2.1.1. Espectroscopía UV-vis de los soles precursores .....	132
3.2.1.2. Conversión térmica de los precursores sol-gel .....	134
3.2.2. Efecto de la relación molar $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador .....	136

3.2.2.1. Espectroscopía UV-vis de los soles precursores de PbTiO <sub>3</sub> .....	136
3.2.2.2. Conversión térmica de los soles precursores de PbTiO <sub>3</sub> fotoactivados.....	139
3.2.3. Estructura cristalina de los polvos derivados de los soles de PbTiO <sub>3</sub> .....	143
3.3. Láminas delgadas ferroeléctricas de PbTiO <sub>3</sub> preparadas a partir de los precursores sol-gel fotosensibles .....	148
3.3.1. Caracterización estructural mediante difracción de rayos X (DRX) .....	148
3.3.2. Caracterización microestructural mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM) .....	154
3.3.3. Caracterización ferroeléctrica de las láminas. Medidas de ciclos de densidad de corriente AC y ciclos de histéresis .....	157
3.4. Resumen .....	165

## **CAPÍTULO 4. Determinación de la estructura molecular de los complejos metálicos formados en el precursor sol-gel de PbTiO<sub>3</sub> con MDEA**

4.1. Determinación de la estructura molecular de los complejos metálicos formados .....	173
4.1.1. Soles precursores.....	174
4.1.2. Caracterización físico-química de los soles precursores .....	176
4.1.2.1. Espectroscopía infrarroja .....	176
4.1.2.2. Espectroscopía ultravioleta-visible .....	179
4.1.2.3. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG/ATD).....	181
4.1.2.4. Resonancia magnética nuclear de protón ( <sup>1</sup> H-RMN) y de carbono ( <sup>13</sup> C-RMN) .....	185
4.1.3. Discusión de la estructura molecular de los complejos metálicos formados con MDEA .....	193
4.1.4. Soles fotosensibles de PbTiO <sub>3</sub> que contienen complejos metálicos de Ti (IV) y Pb (II) con MDEA .....	198
4.2. Preparación de las láminas delgadas ferroeléctricas de PbTiO <sub>3</sub> .....	202

4.2.1. Caracterización estructural mediante difracción de rayos X (DRX).....	202
4.2.2. Caracterización microestructural mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM).....	204
4.2.3. Caracterización eléctrica de las láminas.....	205
4.3. Resumen .....	209

## **CAPÍTULO 5. Acetilacetato de plomo (II) como portador del catión $Pb^{II}$ en precursores sol-gel de $PbTiO_3$ con MDEA**

5.1. Formación del complejo metálico $Pb^{II}$ -MDEA utilizando como reactivo acetilacetato de plomo (II) .....	213
5.1.1. Síntesis de los soles precursores .....	214
5.1.2. Caracterización físico-química de los soles precursores.....	216
5.1.2.1. Espectroscopía infrarroja.....	216
5.1.2.2. Espectroscopía ultravioleta-visible .....	217
5.1.2.3. Resonancia magnética nuclear de protón ( $^1H$ -RMN) y de carbono ( $^{13}C$ -RMN) .....	218
5.1.3. Discusión sobre la estructura molecular del complejo metálico formado con MDEA.....	222
5.2. Láminas de titanato de plomo preparadas a partir de acetilacetato de plomo (II) como reactivo.....	224
5.2.1. Caracterización de los soles precursores preparados a partir de acetilacetato de plomo (II) .....	224
5.2.2. Caracterización de las láminas de $PbTiO_3$ preparadas a partir de acetilacetato de plomo (II) .....	227
5.3. Resumen .....	231

## **CAPÍTULO 6. Conclusiones generales**

6.1. Conclusiones generales .....	235
-----------------------------------	-----

## **CAPÍTULO 7. Referencias bibliográficas**

7.1. Referencias bibliográficas .....	241
---------------------------------------	-----



## Lista de figuras

<b>Figura 1.1.</b> Resumen de las principales aplicaciones de las láminas delgadas ferroeléctricas.....	39
<b>Figura 1.2.</b> Representación esquemática del proceso sol-gel .....	48
<b>Figura 1.3.</b> Efectos que produce la irradiación UV y finalidades que se persiguen con la irradiación .....	64
<b>Figura 1.4.</b> Esquema de la fabricación de láminas mediante PCSD.....	67
<b>Figura 1.5.</b> Estructura molecular de algunos compuestos fotosensibles .....	69
<b>Figura 1.6.</b> Estructura del reactivo bis(acetilacetato) diisopropóxido de titanio (IV) .....	70
<b>Figura 1.7.</b> Estructura de la celda unidad de la perovskita de $\text{PbTiO}_3$ ....	72
<b>Figura 1.8.</b> Ciclo de histéresis de los materiales ferroeléctricos .....	75
<b>Figura 2.1.</b> Estructura de los reactivos a) acetato de plomo (II) trihidratado y b) acetilacetato de plomo (II) .....	80
<b>Figura 2.2.</b> Montajes utilizados en la síntesis de los soles precursores, a) sistema de reflujo y b) sistema de destilación .....	80
<b>Figura 2.3.</b> Esquema de síntesis de la disolución precursora de $\text{PbTiO}_3$ .....	81
<b>Figura 2.4.</b> Esquema de síntesis de la disolución precursora de $\text{PbTiO}_3$ fotoactivada.....	82
<b>Figura 2.5.</b> Esquema de síntesis de la disolución precursora del $\text{PbTiO}_3$ fotoactivada con MDEA sometido a reflujo junto con el resto de los reactivos .....	83
<b>Figura 2.6.</b> Esquema de síntesis de las disoluciones precursoras de $\text{PbTiO}_3$ y $\text{PbTiO}_3$ fotoactivada con MDEA usando como reactivo de plomo el acetilacetato de plomo (II) .....	84
<b>Figura 2.7.</b> Esquema de síntesis de los soles Ti-diol (sol A), Ti-diol + MDEA (sol B), Pb-diol (disolución C) y Pb-diol + MDEA (sol D).....	85
<b>Figura 2.8.</b> Esquema de síntesis de los soles Pb-diol (sol E) y Pb-diol + MDEA (sol F) preparados a partir de acetilacetato de plomo (II) .....	86
<b>Figura 2.9.</b> Esquema del viscosímetro Brookfield Digital Rheometer modelo HBDV-III.....	87
<b>Figura 2.10.</b> Esquema de las posibles transiciones electrónicas en moléculas orgánicas.....	89

<b>Figura 2.11.</b> Esquema de un espectrofotómetro de IR con transformada de Fourier .....	94
<b>Figura 2.12.</b> Representación esquemática de los principales componentes de un equipo para medidas de resonancia magnética nuclear .....	98
<b>Figura 2.13.</b> Representación esquemática de un instrumento de ATD.....	101
<b>Figura 2.14.</b> Imagen del difractorómetro Bruker D8 Advance basado en una geometría de Bragg-Brentano de haces convergentes .....	104
<b>Figura 2.15.</b> Esquema de las cuatro etapas generales en el procedimiento de "spin-coating".....	106
<b>Figura 2.16.</b> Imagen de a) "spinner" y b) placa calefactora empleados para el depósito y secado de las láminas sobre el substrato en la sala limpia .....	107
<b>Figura 2.17.</b> Imágenes de los equipamientos empleados en el tratamiento térmico de las láminas a) sistema UV-RTP, b) detalle del sistema de irradiación UV y c) horno RTP .....	108
<b>Figura 2.18.</b> Perfiles de temperatura programados en el horno RTP para la cristalización de las láminas a) a 350°C y b) a 400°C.....	109
<b>Figura 2.19.</b> Perfil del espesor de una lámina ferroeléctrica de $\text{PbTiO}_3$ depositada sobre $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100).....	111
<b>Figura 2.20.</b> Esquema de un microscopio electrónico de barrido .....	114
<b>Figura 2.21.</b> Sección transversal de una lámina ferroeléctrica de $\text{PbTiO}_3$ con fotoactivador MDEA y depositada sobre $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) obtenida por microscopía electrónica de barrido .....	115
<b>Figura 2.22.</b> Representación de la respuesta ferroeléctrica mediante a) ciclo de histéresis (P-E); b) ciclo de densidad de corriente AC (J-E) .....	116
<b>Figura 2.23.</b> Esquema del sistema experimental para la medida de los ciclos de densidad de corriente AC .....	117
<b>Figura 2.24.</b> Compensación del ciclo de una lámina de $\text{PbTiO}_3$ fotoactivada con MDEA sin irradiación UV, (1) ciclo experimental y ajuste del programa informático, (2) contribución de no conmutación y (3) contribución de conmutación al ciclo de histéresis .....	118
<b>Figura 3.1.</b> Espectros de absorción UV-vis de los compuestos fotosensibles a) etildiazoacetato (EDA), b) N-metildietanolamina	

(MDEA), c) dietanolamina (DEA) y d) propionaldehído (PPA) 0.1M en 1,3-propanodiol.....	128
<b>Figura 3.2.</b> Estudio de la absorción UV-vis de los soles $\text{PbTiO}_3$ , $\text{PbTiO}_3$ -PPA 1.0/0.5 y $\text{PbTiO}_3$ -MDEA 1.0/0.5.....	133
<b>Figura 3.3.</b> Estudio de la descomposición térmica (ATG/ATD) del gel derivado de los soles después de su secado a 100°C, en atmósfera dinámica de oxígeno a) $\text{PbTiO}_3$ , b) $\text{PbTiO}_3$ -MDEA 1.0/0.5 y c) $\text{PbTiO}_3$ -PPA 1.0/0.5 .....	135
<b>Figura 3.4.</b> Estudio de la absorción en el UV-vis de los soles $\text{PbTiO}_3$ -MDEA 1.0/1.0, $\text{PbTiO}_3$ -MDEA 1.0/2.0 y $\text{PbTiO}_3$ -MDEA 1.0/5.0 .....	137
<b>Figura 3.5.</b> Estudio de la absorción en el UV-vis de los soles $\text{PbTiO}_3$ -PPA 1.0/1.0, $\text{PbTiO}_3$ -PPA 1.0/2.0 y $\text{PbTiO}_3$ -PPA 1.0/5.0.....	138
<b>Figura 3.6.</b> Estudio de la descomposición térmica (ATG/ATD) en atmósfera dinámica de oxígeno del polvo obtenido de los soles 0.1 M en etanol de $\text{PbTiO}_3$ -MDEA en relación molar $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador a) 1.0/1.0, b) 1.0/2.0 y c) 1.0/5.0 y $\text{PbTiO}_3$ -PPA en relación molar $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador d) 1.0/1.0, e) 1.0/2.0 y f) 1.0/5.0 después de su secado a 100°C.....	140
<b>Figura 3.7.</b> Imagen del fenómeno de autoignición del sol de $\text{PbTiO}_3$ -MDEA 1.0/5.0 .....	141
<b>Figura 3.8.</b> Patrones de difracción de rayos X del polvo obtenido de los soles $\text{PbTiO}_3$ , $\text{PbTiO}_3$ -MDEA 1.0/0.5 y $\text{PbTiO}_3$ -PPA 1.0/0.5 sometidos a un tratamiento térmico de 700°C durante 1h .....	144
<b>Figura 3.9.</b> Patrones de difracción de rayos X del polvo obtenido al tratar térmicamente a 700°C/1h los soles de $\text{PbTiO}_3$ -MDEA con distintas relaciones molares: 1.0/1.0, 1.0/2.0 y 1.0/5.0 .....	145
<b>Figura 3.10.</b> Patrones de difracción de rayos X del polvo obtenido al tratar térmicamente a 700°C/1h los soles de $\text{PbTiO}_3$ -PPA con distintas relaciones molares: 1.0/1.0, 1.0/2.0 y 1.0/5.0.....	146
<b>Figura 3.11.</b> Patrones de difracción de rayos X de las láminas de a) $\text{PbTiO}_3$ , b) $\text{PbTiO}_3$ -MDEA y c) $\text{PbTiO}_3$ -PPA, sin irradiación UV.....	150
<b>Figura 3.12.</b> Patrones de difracción de rayos X de las láminas de a) $\text{PbTiO}_3$ , b) $\text{PbTiO}_3$ -MDEA y c) $\text{PbTiO}_3$ -PPA preparadas tanto con irradiación UV como sin ella, a partir de soles en una relación molar	

1.0/5.0 de $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador y tratadas térmicamente en un horno RTP a 400°C en atmósfera de oxígeno .....	152
<b>Figura 3.13.</b> Imágenes obtenidas por FEG-SEM de la superficie de las láminas de $\text{PbTiO}_3$ a) sin irradiar, b) irradiadas, $\text{PbTiO}_3$ -MDEA c) sin irradiar, d) irradiadas y $\text{PbTiO}_3$ -PPA e) sin irradiar y f) irradiadas en relación molar 1.0/5.0 de $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador y tratadas a 400°C en un horno RTP en atmósfera de oxígeno.....	155
<b>Figura 3.14.</b> Ciclos de densidad de corriente de las láminas de a) $\text{PbTiO}_3$ , b) $\text{PbTiO}_3$ -MDEA y c) $\text{PbTiO}_3$ -PPA y ciclos de histéresis de las láminas de d) $\text{PbTiO}_3$ , e) $\text{PbTiO}_3$ -MDEA y f) $\text{PbTiO}_3$ -PPA preparadas tanto con irradiación UV como sin ella en relación molar 1.0/5.0 de $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador a 400°C en atmósfera de oxígeno .....	159
<b>Figura 3.15.</b> Ciclos de histéresis ferroeléctrica de las láminas de $\text{PbTiO}_3$ -MDEA 1.0/5.0 irradiadas y sin irradiar con luz UV (1) contribución de la conmutación, (2) contribución de no conmutación y (3) curva experimental y ajuste .....	162
<b>Figura 4.1.</b> Variación en el color del sol de $\text{PbTiO}_3$ cuando se le adiciona MDEA y se deja transcurrir un tiempo .....	172
<b>Figura 4.2.</b> Aspecto de los soles de $\text{PbTiO}_3$ y $\text{PbTiO}_3$ -MDEA preparado por reflujo.....	173
<b>Figura 4.3.</b> Aspecto, concentración y densidad de los soles Ti-diol (A), Ti-diol + MDEA (B), Pb-diol (C) y Pb-diol + MDEA (D).....	175
<b>Figura 4.4.</b> Estudio de absorción IR sobre a) fotoactivador MDEA, b) soles A y B, junto con un estudio del sol B forzando el reflujo hasta 48h y c) soles C y D .....	178
<b>Figura 4.5.</b> Estudio de absorción UV-vis sobre a) fotoactivador MDEA, b) soles A y B, y c) soles C y D .....	180
<b>Figura 4.6.</b> Estudio de la descomposición térmica (ATG/ATD) en atmósfera dinámica de oxígeno del polvo obtenido de los soles a) A, b) B, c) C y d) D después de su secado a 100°C .....	184
<b>Figura 4.7.</b> a) $^1\text{H}$ -RMN y b) $^{13}\text{C}$ -RMN del fotoactivador MDEA.....	186
<b>Figura 4.8.</b> a) $^1\text{H}$ -RMN y b) $^{13}\text{C}$ -RMN del sol A.....	188
<b>Figura 4.9.</b> a) $^1\text{H}$ -RMN y b) $^{13}\text{C}$ -RMN del sol B.....	189
<b>Figura 4.10.</b> a) $^1\text{H}$ -RMN y b) $^{13}\text{C}$ -RMN de la disolución C .....	191

<b>Figura 4.11.</b> a) $^1\text{H}$ -RMN y b) $^{13}\text{C}$ -RMN del sol D .....	192
<b>Figura 4.12.</b> Estructura más probable propuesta para los monómeros de los complejos a) titanio (IV)-MDEA y b) plomo (II)-MDEA formados por reacción de MDEA con los reactivos de titanio y plomo.....	196
<b>Figura 4.13.</b> Espectro de absorción UV-vis del sol $\text{PbTiO}_3$ -MDEA en relación molar 1.0/5.0.....	198
<b>Figura 4.14.</b> Estudio de la descomposición térmica (ATG/ATD) en atmósfera dinámica de oxígeno del polvo obtenido del sol $\text{PbTiO}_3$ -MDEA diluido a 0.1M en etanol en relación molar 1.0/5.0 tras su secado a $100^\circ\text{C}$ .....	200
<b>Figura 4.15.</b> Patrones de difracción de rayos X de las láminas $\text{PbTiO}_3$ -MDEA preparadas con irradiación UV y tratadas térmicamente en un horno RTP a $350^\circ\text{C}$ y $400^\circ\text{C}$ en atmósfera de oxígeno .....	203
<b>Figura 4.16.</b> Imagen obtenida por FEG-SEM de la superficie de la lámina de $\text{PbTiO}_3$ -MDEA irradiada .....	205
<b>Figura 4.17.</b> Medidas de la respuesta ferroeléctrica de la lámina irradiada $\text{PbTiO}_3$ -MDEA, a) ciclo J-E y b) contribución de conmutación al ciclo de histéresis.....	206
<b>Figura 5.1.</b> Aspecto y características físico-químicas de la disolución de acetilacetato de plomo (II) en 1,3-propanodiol, donde se observa la formación de precipitado (disolución E) y del sol obtenido por la reacción de acetilacetato de plomo (II) con MDEA y con 1,3-propanodiol (sol F) .....	215
<b>Figura 5.2.</b> Espectros de absorción IR de los soles Pb-diol (disolución E) y Pb-diol + MDEA (sol F) .....	216
<b>Figura 5.3.</b> Espectros de absorción UV-vis de los soles Pb-diol (disolución E) y Pb-diol + MDEA (sol F) .....	218
<b>Figura 5.4.</b> a) $^1\text{H}$ -RMN y b) $^{13}\text{C}$ -RMN de la disolución E.....	219
<b>Figura 5.5.</b> a) $^1\text{H}$ -RMN y b) $^{13}\text{C}$ -RMN del sol F .....	221
<b>Figura 5.6.</b> Estructura más probable propuesta para el monómero del complejo plomo (II)-MDEA formado por reacción de MDEA con el reactivo acetilacetato de plomo (II).....	223
<b>Figura 5.7.</b> Aspecto y características físico-químicas de los soles precursores de $\text{PbTiO}_3$ y $\text{PbTiO}_3$ -MDEA preparados a partir del reactivo	

acetilacetato de plomo (II) .....224

**Figura 5.8.** Espectros de absorción UV-vis de los soles precursores de  $\text{PbTiO}_3$  y  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA preparados a partir de acetilacetato de plomo (II) en concentración molar  $10^{-5}$  M en agua .....225

**Figura 5.9.** Estudio de la descomposición térmica (ATG/ATD) en atmósfera dinámica de oxígeno del gel derivado de los soles precursores de a)  $\text{PbTiO}_3$  y b)  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA preparados a partir de acetilacetato de plomo (II) tras su secado a  $100^\circ\text{C}$  .....227

**Figura 5.10.** Patrones de difracción de rayos X de las láminas  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA preparadas a partir de acetilacetato de plomo (II) con irradiación UV y tratadas térmicamente en un horno RTP a  $350^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$  en atmósfera de oxígeno .....228

**Figura 5.11.** Ciclo de histéresis ferroeléctrica de la lámina irradiada  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA preparada a partir de acetilacetato de plomo (II) .....229

---

## Lista de tablas

<b>Tabla 1.1.</b> Clasificación de las técnicas de preparación de láminas delgadas más comunes .....	44
<b>Tabla 1.2.</b> Resumen de algunas de las estrategias utilizadas en la preparación de láminas delgadas a baja temperatura .....	59
<b>Tabla 2.1.</b> Diluciones de las diferentes muestras para su medida de absorción UV-vis .....	91
<b>Tabla 3.1.</b> Compuestos fotosensibles encontrados en la literatura.....	123
<b>Tabla 3.2.</b> Propiedades físico-químicas de los compuestos fotosensibles MDEA y PPA y de los soles precursores.....	130
<b>Tabla 3.3.</b> Intensidades relativas de las reflexiones recogidas de los difractogramas correspondientes a láminas de $\text{PbTiO}_3$ , $\text{PbTiO}_3$ -MDEA, y $\text{PbTiO}_3$ -PPA en relación molar 1.0/5.0 preparadas tanto con irradiación con luz UV como sin ella y tratadas térmicamente a 400°C en un horno RTP en atmósfera de oxígeno.....	154
<b>Tabla 4.1.</b> Resumen de los resultados de los soles A, B, C y D a través de las distintas técnicas de determinación estructural .....	195
<b>Tabla 5.1.</b> Resumen de los resultados de la disolución E y el sol F a través de las distintas técnicas de determinación estructural.....	222





---

## Glosario de términos

Notación	Descripción
$\alpha$	estado espín magnético con núcleos orientados en sentido a favor del campo
$\beta$	estado espín magnético con núcleos orientados en sentido contrario al campo
$\gamma$	radio giromagnético
$\delta$	vibración de flexión, desplazamiento químico
$\delta Z_i$	desplazamiento del átomo i en la celda unidad
$\epsilon$	coeficiente de absortividad molar
$\theta$	ángulo
$\theta_{h\ k\ l}$	ángulo del haz incidente respecto al plano $h\ k\ l$
$\lambda$	longitud de onda
$\lambda_{\text{máx}}$	longitud de onda correspondiente a un máximo de absorción
$\nu$	vibración de tensión, frecuencia
$\bar{\nu}$	número de onda
$\pi$	orbital pi
$\pi^*$	orbital pi antienlazante
$\sigma$	orbital sigma
$\sigma^*$	orbital sigma antienlazante
$\Delta E$	variación de energía
$\Delta T$	variación de temperatura
A	absorbancia
Acac	ligando acetilacetato
ACACH	acetilacetona
ATD	análisis térmico diferencial
ATG	análisis termogravimétrico
b	paso óptico de la cubeta en espectroscopía ultravioleta
C	concentración

$\text{CDCl}_3$	cloroformo
CMOS	Complementary Metal-Organic Semiconductor (semiconductor metalorgánico complementario)
CSD	Chemical Solution Deposition (depósito químico de disoluciones)
CVD	Chemical Vapor Deposition (depósito químico en fase vapor)
$d_{hkl}$	espaciado entre los planos ( $h k l$ )
DEA	dietanolamina
DMSO	dimetilsulfóxido
DRAM	Dynamic Random Access Memory (memoria dinámica de acceso aleatorio)
DRX	difracción de rayos X
E	energía, campo eléctrico
$E_c$	campo coercitivo
EDA	etildiazoacetato
FEG-SEM	Field Electron Gun-Scanning Electronic Microscopy (microscopía electrónica de barrido de emisión de campo)
FT-IR	Fourier Transformed-Infrared (infrarrojo por transformada de Fourier)
$h$	constante de Planck
$H_0$	campo magnético
HPK	1-hidroxicyclohexylphenylketone (1-hidroxiciclohexilfenilcetona)
I	intensidad
IR	infrarrojo
J	constante de acoplamiento, densidad de corriente
JCPDS-ICDD	Joint Committee on Powder Diffraction Standards- International Center for Diffraction Data
$k$	constante de la fuerza de enlace
$K_\beta$	línea $K_\beta$ de la difracción de rayos X
$m_a$	masa reducida
MDEA	N-metildietanolamina

---

MEMs	sistemas microelectromecánicos
MOCVD	Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (depósito químico en fase vapor de metalorgánicos)
MOD	Metal-Organic Decomposition (descomposición de metalorgánicos)
n	número entero en la ecuación de Bragg (orden de la difracción)
NBA	o-nitrobenzyl alcohol (o-nitrobencilalcohol)
NVFeRAM	Non-Volatile Ferroelectric Random Access Memory (memoria ferroeléctrica de acceso aleatorio no volátil)
P	polarización
$P_r$	polarización remanente
$P_s$	polarización de saturación o espontánea
$Pb^{II}$ -MDEA	complejo metálico de plomo (II) y MDEA
PCSD	Photo-Chemical Solution Deposition (depósito fotoquímico de disoluciones)
PCT	titanato de plomo y calcio
PLD	Pulsed Laser Deposition (depósito por láser pulsado o ablación láser)
PLZT	titanato zirconato de plomo y lantano
PPA	propilenaldehído
PT	titanato de plomo
PT-MDEA	titanato de plomo fotoactivado con MDEA
PZT	titanato zirconato de plomo
RMN	resonancia magnética nuclear
$^{13}C$ -RMN	resonancia magnética nuclear de carbono
$^1H$ -RMN	resonancia magnética nuclear de protón
RTP	Rapid Thermal Processing (procesado de calentamiento rápido)
SBT	titanato de bario y estroncio
T	temperatura
$T_c$	temperatura de transición o de Curie
TCLM	transferencia de carga ligando-metal
TCML	transferencia de carga metal-ligando

## Glosario de términos

---

Ti <sup>IV</sup> -MDEA	complejo metálico de titanio (IV) y MDEA
UV	ultravioleta
UV-vis	ultravioleta-visible
V	voltaje

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

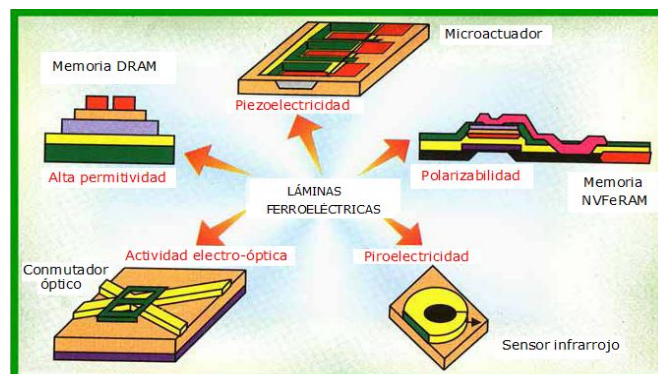


### 1.1. Láminas delgadas ferroeléctricas

El interés que despertaron los materiales cerámicos y, en particular, las cerámicas ferroeléctricas durante la primera mitad del pasado siglo centró su explotación en la preparación del material en forma de cerámica densa y de monocristal. Estas cerámicas se han utilizado y se siguen empleando en aplicaciones tales como condensadores multicapa, piezo-motores (actuadores), sensores de presión (sonar, ultrasonidos) o dispositivos de resonancia (limpiadores de ultrasonidos) <sup>1, 2</sup>.

Sin embargo, la creciente demanda por su uso como componentes integrados en la tecnología de circuitos semiconductores (principalmente de silicio) ha impulsado la preparación de las cerámicas depositadas sobre un sustrato, o sea, en forma de lámina delgada para aprovechar así la funcionalidad de estos materiales en dispositivos microelectrónicos. Así, con menor volumen que la cerámica densa, el material presenta las mismas propiedades eléctricas y es posible su integración en los circuitos semiconductores.

Hoy en día, el objetivo es la reducción de las dimensiones de las láminas para conseguir la miniaturización de los dispositivos electrónicos en los que se utilizan, sin que exista un considerable deterioro de sus propiedades. La disminución de tamaño del dispositivo permite un bajo voltaje de operación, lo que supone un menor consumo energético, o por ejemplo altas velocidades de lectura y escritura en un dispositivo de memoria <sup>3</sup>.



**Figura 1.1.** Resumen de las principales aplicaciones de las láminas delgadas ferroeléctricas <sup>4, 5</sup>.

Las láminas delgadas ferroeléctricas presentan la ventaja de su multifuncionalidad lo que permite que puedan ser utilizadas en diversas aplicaciones según la propiedad eléctrica a considerar. A continuación se describen brevemente algunas de estas aplicaciones, reflejadas en la figura 1.1.

### 1.1.1. Memorias dinámicas de acceso aleatorio

Las memorias utilizadas en los ordenadores están basadas en un conjunto de condensadores en conformación de lámina delgada integrado en un circuito, habitualmente sobre silicio. La alta permitividad de los ferroeléctricos los hace muy apropiados para memorias dinámicas de acceso aleatorio ("Dynamic Random Access Memories", DRAM). Este tipo de memoria almacena carga en un dispositivo metal-óxido-semiconductor (CMOS), asociando los dos estados lógicos de la memoria con los estados de carga y descarga del condensador. Para este tipo de aplicaciones se requiere un alto almacenamiento de carga (ligado a una alta permitividad dieléctrica) y bajas fugas eléctricas que garantice que el condensador no se descargue. Los materiales tradicionalmente utilizados en estos dispositivos están basados en el Si (e.g.  $\text{SiO}_2$ ), que presentan permitividades relativamente bajas en comparación con otros óxidos. Como materiales alternativos se proponen los óxidos de alta permitividad ("high-k dielectrics"), siendo en este sentido idóneos los ferroeléctricos, ya que son los óxidos que presentan las permitividades más altas. Para este tipo de aplicaciones se han utilizado láminas basadas en composiciones ferroeléctricas de titanato zirconato de plomo ( $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ , PZT) <sup>6-8</sup> o titanato zirconato de plomo y lantano ( $(\text{Pb,Lu})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ , PLZT) <sup>9, 10</sup>.

### 1.1.2. Memorias ferroeléctricas dinámicas de acceso aleatorio no volátiles

El hecho de que los materiales ferroeléctricos presenten dos estados de polarización,  $+P_r$  y  $-P_r$ , y que dichos estados se mantengan tras suprimirse la alimentación, posibilita su uso como memorias ferroeléctricas no volátiles



("Non Volatile Ferroelectric Random Access Memories", NVFeRAM) <sup>11-13</sup>. En estas memorias los dos estados lógicos son los dos estados de polarización y la gran ventaja es que la ausencia de alimentación no provoca la pérdida de la información almacenada. Para que un material se utilice en memorias NVFeRAM debe tener unos parámetros de histéresis adecuados, entendiendo por ello una alta polarización remanente ( $P_r$ ) y un bajo campo coercitivo ( $E_c$ ) (ver sección 1.4 del presente capítulo), lo que permite diferenciar bien los dos estados de polarización y usar voltajes bajos de conmutación entre ambos estados. El problema surge con la conmutación continua, que puede producir la fatiga del material cuando tiene lugar la repetición de ciclos sucesivos de lectura y escritura (reducción de la polarización, y por tanto pérdida de memoria, con los ciclos de lectura y escritura). Las láminas de PZT <sup>6, 14-16</sup> y de titanato de bario y estroncio (SBT) <sup>17</sup> son las más estudiadas para este tipo de dispositivos.

### 1.1.3. Sistemas microelectromecánicos

Las propiedades piezoeléctricas de los materiales ferroeléctricos son la clave para su utilización en sistemas microelectromecánicos (MEMs) <sup>18, 19</sup>. Se pueden fabricar sensores o actuadores piezoeléctricos según se aplique el efecto piezoeléctrico directo o el inverso, respectivamente. Algunos de los microdispositivos más estudiados son micromotores, flejes ("microcantilevers") para microscopios de fuerzas, acelerómetros, microposicionadores y dispositivos de ondas acústicas. Los materiales ferroeléctricos que más se han utilizado para este tipo de aplicaciones son PZT <sup>20, 21</sup> y titanato de plomo ( $\text{PbTiO}_3$ , PT) <sup>22</sup>.

### 1.1.4. Sensores de infrarrojo

Las propiedades piroeléctricas de los materiales ferroeléctricos, por las que una variación de la temperatura provoca un cambio en la polarización, permiten su uso en dispositivos utilizados como alarma de intrusos, visión nocturna, sistemas de detección de incendios, formación de imágenes térmicas, entre otros <sup>23</sup>. Se han empleado para estas aplicaciones

composiciones de PZT <sup>24</sup>, PT <sup>25, 26</sup> y modificaciones a partir de ésta como titanato de plomo y calcio ((Pb,Ca)TiO<sub>3</sub>, PCT) <sup>27</sup>.

### 1.1.5. Sistemas ópticos y electro-ópticos

Se han apreciado marcadas propiedades electro-ópticas y fotorrefractivas en materiales ferroeléctricos en forma de lámina delgada por su transparencia y su capacidad de modular la luz espacialmente (los estados de polarización y birrefringencia se alteran con la luz). La conformación de película delgada facilita el diseño de estos dispositivos de modulación espacial de luz, reduciéndose además el voltaje de trabajo. Se han empleado materiales de PZT, PLZT <sup>28</sup>, LiNbO<sub>3</sub>... Estos óxidos ferroeléctricos, cuando en su conformación de lámina delgada son transparentes, pueden utilizarse como guías de onda, conmutadores ópticos y dispositivos dobladores de frecuencia.

## 1.2. Métodos de preparación de láminas delgadas ferroeléctricas

En este apartado se describen brevemente las distintas técnicas de preparación de láminas delgadas y las ventajas e inconvenientes que presentan. En general, los métodos de preparación de películas delgadas se dividen en:

a) Técnicas físicas como la pulverización catódica (de radio frecuencia o "RF sputtering", con la aplicación de campos magnéticos o "magnetron sputtering", con un haz de iones o "ion beam sputtering"...), la evaporación (térmica, con arco...), la ablación con láser ("laser ablation" o PLD) y el depósito epitaxial por haces moleculares ("molecular beam epitaxia"), entre otras.

b) Técnicas químicas como el depósito químico en fase vapor ("Chemical Vapor Deposition", CVD, o "metal-organic chemical vapor deposition", MOCVD), el depósito electroquímico (depósito catódico, oxidación anódica) y el depósito de disoluciones, entre los que se incluye el proceso sol-gel y el depósito de disoluciones de metalorgánicos ("metal-organic deposition" o "metal-organic decomposition", MOD).

Las técnicas basadas en procesos en disolución suelen ser más baratas, las velocidades de depósito son más altas comparadas con las basadas en procesos en fase vapor y no requieren el costoso equipamiento necesario en CVD y las técnicas de depósito físico.

Si se desean propiedades similares a las que presenta el material en forma de cerámica densa es preciso controlar la estequiometría y la microestructura de las láminas delgadas resultantes y evitar la formación de defectos a nivel macroscópico. Los problemas que conlleva la preparación de un material en conformación de lámina son, principalmente, variaciones composicionales entre el precursor de partida y la película final, el depósito inhomogéneo

## 1.2. Métodos de preparación de láminas delgadas ferroeléctricas

dando lugar a láminas no uniformes y la formación y crecimiento de intercaras substrato-lámina. Estas intercaras, las inhomogeneidades composicionales o la falta de uniformidad en el depósito afectan a las propiedades eléctricas del material y por tanto a su funcionalidad en el dispositivo final.

La tabla 1.1 resume las técnicas de depósito de películas delgadas más comunes.

**Tabla 1.1.** Clasificación de las técnicas de preparación de láminas delgadas más comunes <sup>29</sup>.

Técnica		Velocidad depósito (Å/ min)	Temperatura (°C)	Control de la estequiometría (1-10) 1=deficiente 10=excelente	Coste	Inconvenientes
Evaporación		100-1000	500-700	4	Alto	Control de la velocidad
RF sputtering		5-50	500-700	3	Alto	Iones negativos
Magnetron sputtering		50-300	500-700	5	Alto	Ataque de la superficie del blanco
Pulverización por haces de iones		20-100	500-700	8	Alto	Uniformidad
Epitaxia por haces moleculares		6-160	-196-3000	10	Muy alto	Control de la temperatura
Ablación láser		50-1000	500-700	4	Alto	Uniformidad
MOCVD		50-1000	600	7	Alto	Alta temperatura del substrato
CSD	MOD	3000 (Å/depósito)	500-800	9	Bajo	Alta temperatura de crecimiento
	<b>Sol-gel</b>	<b>1000 (Å/depósito)</b>	<b>450-750</b>	<b>9</b>	<b>Bajo</b>	<b>Múltiples depósitos</b>

A continuación se explica brevemente el fundamento de las técnicas cuyo uso está más extendido.

### 1.2.1. Pulverización catódica

Fue una técnica muy habitual en los años 70 debido a sus potenciales aplicaciones en el crecimiento de láminas sobre silicio en la fabricación de circuitos integrados. En la pulverización catódica o "sputtering" un gas inerte

es sometido a descargas eléctricas ionizándolo. Este gas es acelerado mediante campos eléctricos (de radiofrecuencia en "RF sputtering"<sup>30</sup>) e impacta sobre un cátodo constituido por blancos del material a depositar. El impacto de los iones hace que los átomos sean arrancados de sus posiciones (siempre que la energía cinética de los iones incidentes supere la energía de enlace de los átomos del blanco) y se depositen en la superficie del sustrato (ánodo). Se suele aplicar un campo magnético que hace circular las especies cargadas y se consigue mayor velocidad de disgregación gracias a la disminución del calentamiento del sustrato debido a los electrones y el aumento de la ionización del gas en la superficie del cátodo ("magnetron sputtering")<sup>31-33</sup>. Si en lugar de trabajar con un gas inerte se emplea un gas reactivo tipo oxígeno, nitrógeno o carbono se pueden depositar óxidos, nitruros o carburos sobre el sustrato en lugar de una composición del mismo material que el blanco. Con esta técnica se consigue una adhesión de la capa depositada al sustrato bastante buena y un espesor uniforme, aunque puede tener lugar un calentamiento del sustrato durante el depósito. Sin embargo, en láminas que contienen plomo puede darse un "re-sputtering" preferencial de átomos de plomo causado por el bombardeo de iones negativos<sup>34-36</sup>, por lo que se pueden obtener deficiencias en plomo.

### 1.2.2. Ablación con láser

La técnica de ablación con láser (o "Pulsed Laser Deposition", PLD) se basa en la utilización de un haz láser de alta potencia para vaporizar el blanco sobre el que se incide y que posteriormente se deposita sobre un sustrato en forma de película<sup>37, 38</sup>. El haz láser suele ser Nd:YAG o de excímero y su interacción con el blanco provoca, entre otros fenómenos, la evaporación del material y la formación de un plasma por la excitación e ionización de las especies emitidas por el blanco al ser irradiado. Mediante esta técnica se consiguen depósitos a bajas temperaturas, altas velocidades de depósito y se posibilita trabajar en ambientes reactivos así como excitar el plasma formado, ya que el láser no se mantiene en la cámara de vacío. Por el contrario, es complicado depositar sobre superficies extensas y pueden aparecer en la película partículas sólidas procedentes del blanco.

### 1.2.3. Depósito químico en fase vapor (CVD) y de metalorgánicos en fase vapor (MOCVD)

El fundamento de estas técnicas se basa en el transporte en fase gaseosa de una mezcla de compuestos de composición deseada en un reactor donde se ubica un sustrato caliente; una activación térmica, por plasma o por fotones de los gases favorece la reacción de formación del material. Los gases se reparten en el reactor a temperatura ambiente y mediante su activación, o bien reaccionan al entrar en contacto con el sustrato caliente o bien se descomponen formando una fase sólida que se deposita <sup>39-41</sup>. La temperatura a la que se encuentra el sustrato influye notablemente sobre las reacciones que tienen lugar durante el proceso de depósito. Los precursores que se utilicen deben ser compuestos con alta presión de vapor pero lo suficientemente estables para permanecer en el interior del reactor. Se obtienen depósitos con una alta homogeneidad composicional, uniformidad y resistencia. Además esta técnica presenta la ventaja de que se pueden preparar depósitos conformados con gran calidad, lo que da un valor añadido a la técnica en la fabricación de determinados dispositivos, como las memorias. La principal desventaja de esta técnica se basa en la dificultad de encontrar precursores con una presión de vapor adecuada, de baja toxicidad, no inflamables ni corrosivos y que además no reaccionen entre sí antes de alcanzar el sustrato.

### 1.2.4. Depósito químico de disoluciones (CSD)

La técnica de depósito químico de disoluciones ("Chemical Solution Deposition", CSD) ha sido ampliamente utilizada ya desde los años 80 para la preparación de materiales ferroeléctricos, a partir de los trabajos de Fukushima y col. <sup>42</sup> y de Budd y col.<sup>43, 44</sup>, en los que se prepararon por primera vez láminas delgadas ferroeléctricas de PT, PZT y PLZT.

Este método de depósito se caracteriza por la rapidez y relativa facilidad de realizar el depósito, el alto control estequiométrico de los compuestos y el bajo coste que supone el proceso en comparación con otros métodos <sup>4, 45</sup>.

Estas razones, entre otras, y la experiencia que viene desarrollando el equipo investigador en este método han hecho que sea el utilizado en esta tesis.

En el caso particular de las perovskitas ferroeléctricas, el depósito químico de disoluciones se basa en la preparación de una disolución homogénea que contenga los cationes que finalmente conformarán la composición ferroeléctrica con dicha estructura.

Los métodos CSD pueden englobarse en tres grupos:

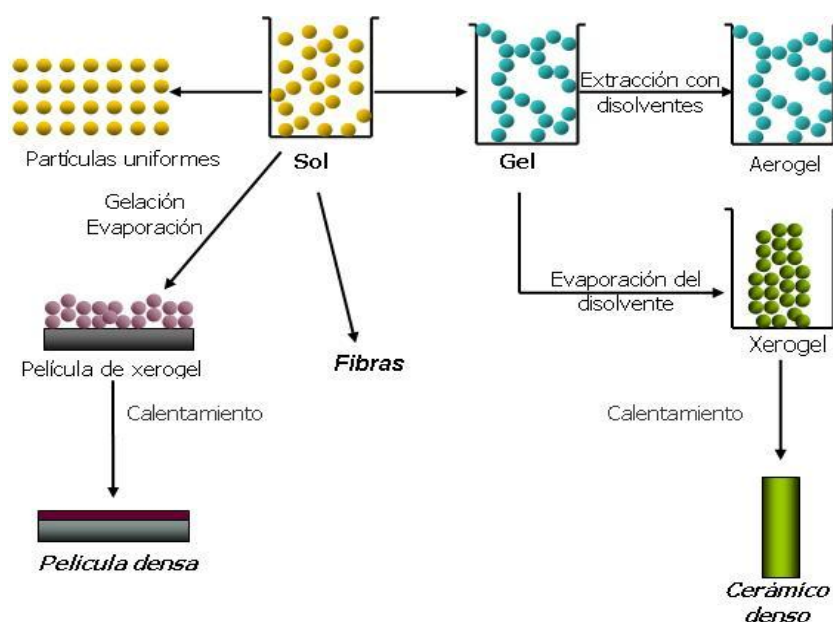
- a) procesos sol-gel: hacen referencia a cualquier técnica de preparación que experimente una transición desde el estado sol a un estado gel. Un sol se define como una dispersión coloidal de partículas sólidas en un líquido, entendiéndose por coloidal cuando el diámetro de las partículas está comprendido entre 10-1000Å. Un gel es un material amorfo que contiene una estructura sólida continua con una fase líquida atrapada en ella.

El método sol-gel permite la preparación de materiales en multitud de conformaciones. La figura 1.2 muestra de forma esquemática los cambios que se producen en las disoluciones hasta constituir el material en su conformación final, tanto en forma de lámina, cerámica densa, aerogel o como fibras.

La formación de las especies precursoras tiene lugar a través de reacciones de hidrólisis y condensación de los reactivos de partida, constituyéndose enlaces M-O-M. Como reactivos suelen emplearse alcóxidos cuya versatilidad química (pueden modificarse químicamente) y reactividad es muy alta, lo que posibilita la formación de un precursor altamente reactivo y homogéneo. El disolvente suele ser un alcohol que además suele intervenir en el proceso de reacción.

En materiales ferroeléctricos, los procesos sol-gel inicialmente se basaban en la ruta del metoxietanol <sup>43, 44, 47</sup>, donde se utiliza este

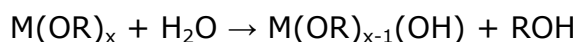
alcohol como disolvente y reactivo, en un sistema en el que además intervienen los correspondientes alcóxidos metálicos. Recientemente se han desarrollado otras rutas que utilizan disolventes como los dioles <sup>48, 49</sup>, menos tóxicos y que interaccionan con los alcóxidos dando lugar a especies muy resistentes a la hidrólisis.



**Figura 1.2.** Representación esquemática del proceso sol-gel <sup>46</sup>.

Las principales reacciones que se producen en los procesos sol-gel se describen a continuación:

Hidrólisis:



Condensación que cursa con eliminación de alcohol:

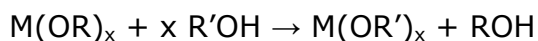


Condensación que cursa con eliminación de agua:





La reacción de intercambio de alcohol con los reactivos de partida los hace más resistentes a la hidrólisis:



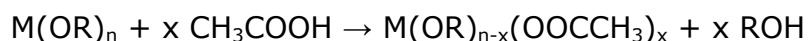
Si se modifican las condiciones de reflujo, de hidrólisis o la presencia de catalizadores es posible cambiar las propiedades de los soles y geles resultantes. Por lo tanto, el proceso sol-gel permite un excelente control y reproducibilidad del proceso químico. Otra ventaja es que además en esta técnica los soles no hidrolizados apenas muestran envejecimiento. El envejecimiento de un sol es la variación de su estructura y propiedades debido a una evolución de los procesos químicos involucrados en su formación o a transformaciones de fase que tienen lugar con el tiempo.

- b) descomposición metalorgánica ("Metal Organic Decomposition", MOD): consiste en la disolución de compuestos metalorgánicos en un disolvente común y en la combinación de las disoluciones hasta conseguir la estequiometría que se desea en las mismas, aunque esto no implica que la estequiometría se mantenga en el material final. En este caso los reactivos no presentan oligomerización de modo que las especies precursoras son semejantes a las moléculas empleadas como reactivos. Si a esto le sumamos el hecho de que los disolventes usados no interaccionan con los reactivos, la técnica permite obtener una disolución que es una simple mezcla de los reactivos de partida. Existen varias limitaciones cuando se emplea esta ruta sintética; la primera es la baja reactividad de los compuestos de partida que impide el diseño de las propiedades físico-químicas de las disoluciones precursoras para mejorar las propiedades de las películas resultantes, haciendo de ésta una técnica menos flexible que el sol-gel, y la segunda, que los ligandos orgánicos grandes de los reactivos usados pueden causar grietas durante la formación de la lámina debido a su salida durante el tratamiento térmico, puesto que ésta lleva asociada una gran pérdida de masa y la contracción del material. Para

solventarlo se requiere un adecuado control de la concentración de la disolución y de los procesos térmicos de secado, pirólisis y cristalización. La imposibilidad de modificar los reactivos de partida a través de las reacciones de hidrólisis y condensación restringe la flexibilidad del proceso y además dificulta el control de las características físico-químicas de las disoluciones preparadas.

Se han publicado modificaciones del proceso MOD considerado estándar, con el fin de optimizar las características físico-químicas del precursor y de la película depositada. Así, Haertling <sup>2, 50, 51</sup> utiliza carboxilatos de cadena corta (como el acetato) y  $\beta$ -dicetonas (como la acetilacetona), que debido a su relativamente bajo contenido orgánico permite reducir la contracción de la lámina tras su depósito, evitándose de este modo la formación de grietas. Las láminas preparadas mediante este método tienen propiedades similares a aquellas preparadas por sol-gel. A pesar de que estas disoluciones presentan una baja reactividad frente a la hidrólisis, algunos de los ligandos contenidos en ellas pueden sufrir reacciones de esterificación en presencia de alcoholes, como por ejemplo los ligandos acetato. Como resultado, estas disoluciones presentan envejecimiento.

- c) procesos quelato o híbridos: esta ruta se basa en la modificación química de los alcóxidos a través de la reacción con otros reactivos que contienen ligandos quelantes como acetilacetona (ACACH, 2,4-pentanediona) o compuestos tipo amina <sup>52</sup>. Se pueden utilizar como quelantes ácidos carboxílicos, cetonas, aminas, entre otros, para que reaccionen con el alcóxido metálico. Entre el alcóxido y el quelante se producirá una reacción química donde los grupos quelantes desplazarán a parte de los grupos alcóxido, uniéndose al centro metálico. Al igual que en el proceso sol-gel, se forman especies oligoméricas durante la síntesis de la disolución a través de reacciones de hidrólisis y condensación, pero en este caso además tiene lugar la quelación de los alcóxidos. Se muestra el esquema de reacción para el caso de utilizar un ácido carboxílico como agente quelante:



La principal razón por la que se usan quelantes es reducir la sensibilidad de los alcóxidos frente a la hidrólisis dando como resultado disoluciones más estables en aire. Además, los quelantes modifican la estructura de los reactivos condicionando así las propiedades y estructura de las especies resultantes. La adición del agente quelante se lleva a cabo en los estados iniciales del proceso.

La reacción clave en este tipo de procesos es la quelación, pero también tienen lugar reacciones de esterificación, hidrólisis y condensación. La complejidad de estas reacciones hace que se dificulte el control de la estructura del precursor sintetizado. Si a la quelación le siguen la esterificación y otras reacciones tienen lugar la oligomerización y realquilación de las especies, lo que puede resultar en la precipitación de la disolución. A pesar de esto, las láminas que se obtienen a partir de esta ruta de síntesis tienen adecuadas propiedades eléctricas y microestructurales.

Todos estos métodos en disolución que se acaban de describir se utilizan para la preparación de la disolución precursora utilizada en la técnica de depósito de CSD, y tienen en común un esquema general de preparación de la película delgada que consta de cuatro etapas:

- a) síntesis de las disoluciones precursoras: pueden prepararse a partir de todos los métodos descritos en la sección anterior. Este tipo de disoluciones deben cumplir ciertas condiciones como una alta solubilidad de los metales presentes en el disolvente empleado, un alto grado de homogeneidad, propiedades reológicas óptimas para obtener láminas de alta calidad y una estabilidad con el tiempo para evitar resultados no reproducibles. El proceso sol-gel permite la preparación de disoluciones con propiedades físico-químicas diseñadas, además de un control de la estequiometría. Sin embargo, a veces es necesario

emplear disoluciones poliméricas no sólo de alcóxidos metálicos sino de otros compuestos como sales, quelatos o metalorgánicos (carboxilatos) de cadena larga debido a problemas de solubilidad de los metales en el disolvente empleado, o a la inestabilidad de los alcóxidos metálicos. En este caso, la ruta se englobaría dentro de los procesos híbridos.

- b) depósito de la disolución precursora sobre un sustrato y secado: el método empleado en esta tesis es “spin-coating” o recubrimiento por rotación. Se depositan unas gotas de la disolución sobre un sustrato determinado y éste se hace girar de modo que la fuerza centrífuga reparte la disolución uniformemente por toda la superficie del sustrato mientras que el exceso de disolvente es expulsado hacia fuera.

Existen además otros métodos para el depósito de láminas tales como “spray-coating” o recubrimiento con aerosol y “dip-coating” o recubrimiento por inmersión. El primero se suele aplicar en el caso de no utilizar sustratos planos. La disolución se aplica como gotitas de aerosol usando un nebulizador y posteriormente un gas portador lo dirige hacia la superficie del sustrato donde se deposita por gravedad o por la acción de un campo electrostático. En esta técnica las propiedades reológicas de la disolución son críticas, especialmente la viscosidad, lo que complica el proceso de nebulización. El segundo método consiste en la inmersión del sustrato en la disolución y la obtención de una capa, bien retirando el sustrato de la disolución, bien drenando la misma. El recubrimiento húmedo lleva a la formación de una película continua tras el drenaje y evaporación del disolvente. Los factores que determinan el grosor final de la lámina son la velocidad con la que se retira el sustrato y las características físico-químicas de la disolución, entre otras viscosidad, presión de vapor o tensión superficial. El inconveniente es que se necesita mucho volumen de disolución y si se realizan múltiples depósitos puede darse la contaminación cruzada, un fenómeno según el cual los residuos de la fabricación de una muestra se depositan sobre otra.

Por otra parte, la gelación es la transición de sol a gel y consiste en la formación de una estructura polimérica tridimensional en el material mediante reacciones de hidrólisis y condensación, que transforman el líquido viscoso a un sólido visco-elástico, en una primera etapa, y en un sólido elástico en una segunda. El tiempo de gelación abarca desde el momento en que se prepara el sol hasta la formación del gel. En la preparación de láminas delgadas la gelación y el secado van unidos. En esta etapa la lámina sufre una contracción en la dirección perpendicular al substrato ya que en el plano la lámina está soportada sobre el substrato. Esto puede generar tensiones en la película y provocar la formación de grietas, lo que afecta a su estructura final y a sus propiedades. A veces se añaden agentes químicos controladores del secado para reducir estas tensiones, que disminuyen la energía superficial del líquido o modifican la concentración y viscosidad de la disolución a depositar. Tras la gelación y el secado se obtiene un gel y se requiere un tratamiento térmico para que éste cristalice en la estructura y composición deseada.

- c) eliminación de las especies orgánicas: la película depositada contiene todavía el disolvente atrapado en la red del gel, además de una gran cantidad de materia orgánica. La cristalización de la lámina requiere la eliminación de estas especies orgánicas a través de reacciones de pirólisis o combustión.

Para ello, puede llevarse a cabo un tratamiento térmico directamente a la temperatura de cristalización y entonces la eliminación de orgánicos tiene lugar de forma conjunta a la cristalización. Este tipo de calentamiento favorece la densificación de la película, lo que supone una ventaja para la mayoría de las aplicaciones en que se utilizan las láminas. Sin embargo, retrasa la cristalización a mayores temperaturas y por este motivo no ha sido utilizado en esta tesis.

La eliminación de los orgánicos también puede llevarse a cabo como un paso previo a la cristalización de la película. En primer lugar, la película

se somete a un calentamiento rápido a temperaturas relativamente bajas (200-400°C) anteriores a la cristalización del material para eliminar los orgánicos. Tras la pirolisis, todavía pueden quedar residuos orgánicos y es necesario un tratamiento térmico a mayores temperaturas para la cristalización de las láminas. De esta forma, si los orgánicos son eliminados antes de que la red amorfa colapse se reduce la formación de grietas en las láminas.

- d) tratamiento térmico de cristalización: con un calentamiento a mayor temperatura (>500°C en el caso de los óxidos ferroeléctricos) el gel depositado sobre el sustrato de la lámina se convierte en una capa cristalina de óxido y densificada. Debido a que normalmente las películas pirolizadas son todavía amorfas, la cristalización del óxido implica fenómenos de nucleación y crecimiento. Las películas en que la nucleación de la fase cristalina se origina en la interfaz sustrato-lámina (como en la nucleación heterogénea) presentan normalmente una estructura columnar, mientras que aquellas en que la nucleación ocurre en todo el volumen de la película (como en la nucleación homogénea) son típicamente policristalinas, formadas por granos equiaxiales.

Desde el punto de vista de la termodinámica, las fuerzas que conducen a la transformación de una película amorfa en un material cerámico cristalino juegan un papel muy importante en la nucleación, y por lo tanto, en la microestructura de la lámina <sup>53</sup>. Por ejemplo, la nucleación heterogénea en la interfaz origina películas epitaxiales o altamente orientadas. Son los parámetros relacionados con la energía libre de la nucleación del cristal perovskita, tales como la energía interfacial, el ángulo de contacto de la película con el sustrato o la fuerza motriz de la cristalización, los que determinan que la nucleación sea homogénea o heterogénea. Normalmente, la barrera energética para la nucleación heterogénea es menor que para la nucleación homogénea <sup>45</sup>. Conforme aumenta la fuerza motriz de la cristalización (por ejemplo con la aplicación de un tratamiento térmico) la nucleación en el volumen de la

película se ve favorecida respecto a la nucleación interfacial. De este modo, las condiciones del tratamiento térmico afectan de forma significativa a la microestructura y por lo tanto a las propiedades funcionales de la lámina delgada.

Por otra parte, si se aplican altas velocidades de calentamiento, se consigue que el proceso sea muy rápido y se evita la formación de fases intermedias. Así, tanto los factores térmicos como los cinéticos influyen en la cristalización de la película.

### 1.3. Procesado de láminas delgadas ferroeléctricas a baja temperatura

Para una adecuada comprensión de los objetivos del presente trabajo se hace necesario señalar los motivos por los que se requiere la preparación de láminas delgadas ferroeléctricas inorgánicas a baja temperatura, incluyendo las diversas estrategias de síntesis propuestas hasta el momento en la bibliografía para conseguirlo.

#### 1.3.1. Necesidad de la reducción de la temperatura de procesado de las láminas delgadas ferroeléctricas

A lo largo de los últimos años se ha llevado a cabo un gran número de estudios sobre los materiales ferroeléctricos debido a que sus propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas y dieléctricas permiten su utilidad en gran cantidad de dispositivos, algunos de los cuales se describieron en la sección 1.1 <sup>9, 10, 18, 21, 54-57</sup>. La utilización de las láminas delgadas ferroeléctricas en estos dispositivos microelectrónicos exige su incorporación en circuitos integrados de silicio.

La integración de películas ferroeléctricas con substratos semiconductores requiere una baja temperatura de fabricación de las láminas por varios motivos. Por una parte, una alta temperatura de procesado conduce a la evaporación de ciertos elementos presentes en las composiciones ferroeléctricas como son Pb o Bi, contaminando los circuitos individualmente o por contaminación cruzada <sup>58, 59</sup>. Además, la directiva 2002/95/EC del Parlamento Europeo y del Consejo del 27 de enero del 2003 sobre la "Restricción del Uso de Ciertas Substancias Peligrosas en Equipos Eléctricos y Electrónicos" <sup>60</sup> exige la utilización de materiales que respeten el medio ambiente. Sin embargo, existen ciertos elementos, entre los que se incluye el plomo, para los que existe una moratoria hasta encontrar nuevas composiciones piezoeléctricas que reemplacen a las actuales proporcionando unos resultados aceptables en cuanto a su funcionalidad. Si la temperatura



de procesamiento es baja se impide la volatilización de estos elementos, evitando así la contaminación cruzada del circuito y la emisión de tóxicos al medio ambiente.

Por otra parte, además de la degradación del sustrato de silicio a temperatura relativamente baja, hay que tener en cuenta la estabilidad térmica de los materiales que conforman la estructura metal-ferroeléctrico-metal en los dispositivos. Puede haber difusiones hacia el electrodo inferior, creándose una nueva capa de material y afectando a las propiedades eléctricas del mismo y a su integración en la tecnología semiconductora del silicio <sup>61, 62</sup>. A esto podría sumarse el hecho de que también podría tener lugar la oxidación de los electrodos superiores <sup>63</sup>. Otro factor a considerar es que un enfriamiento del material desde altas temperaturas de procesamiento puede producir acumulación de tensiones en el material y en el dispositivo final, que van a afectar a su funcionamiento. La utilización de temperaturas bajas, incluso por debajo de las recomendadas en la tecnología del Si (<500°C), resolvería muchos de estos problemas.

También existe un creciente interés en la preparación de materiales en forma de lámina delgada ferroeléctrica sobre sustratos flexibles, generalmente basados en polímeros de baja estabilidad térmica. Esto proporcionaría un amplio rango de aplicaciones de los ferroeléctricos en la emergente electrónica flexible <sup>64, 65</sup>. Sin embargo, la integración de materiales ferroeléctricos con la electrónica flexible exige la utilización de temperaturas de procesamiento todavía menores ( $\leq 400^\circ\text{C}$ ).

Teniendo en cuenta la composición que se utiliza en esta tesis (el óxido doble de plomo (II) y titanio (IV)  $\text{PbTiO}_3$ , PT), la formación de la perovskita de PT con adecuada respuesta ferroeléctrica requiere altas temperaturas de cristalización, por encima de los  $600^\circ\text{C}$ , mientras que los circuitos basados en silicio comienzan a degradarse por encima de los  $500^\circ\text{C}$  <sup>66</sup>. Se hace necesario, por tanto, desarrollar nuevos sistemas de procesamiento que permitan preparar el ferroeléctrico a baja temperatura, haciendo compatible una adecuada cristalización del óxido y su integración con el sustrato. Por otra

parte, además de resolver el problema de la integración del ferroeléctrico en el dispositivo microelectrónico, se contribuiría a disminuir el coste económico del proceso de fabricación al reducirse notablemente el consumo energético.

#### 1.3.2. Estrategias para el procesado a baja temperatura de láminas delgadas ferroeléctricas

En la línea de facilitar su integración en dispositivos electrónicos basados en la tecnología del silicio han sido muchos los esfuerzos que se han llevado a cabo para rebajar la temperatura de procesado de las láminas delgadas ferroeléctricas. La tabla 1.2 de la página siguiente resume algunas de las estrategias utilizadas para fabricar láminas delgadas ferroeléctricas, todas ellas basadas en modificaciones del método CSD.

Una de estas estrategias se basa en un modelo de ferrones según el cual una fase ferroeléctrica inorgánica se encuentra rodeada de sílice amorfa o de silicatos modificados con orgánicos (ormosils). Según un estudio de Bescher y col.<sup>67</sup>, las películas de BaTiO<sub>3</sub> (BT) tratadas térmicamente a ~200°C eran amorfas pero mostraban la presencia de clústeres de material ferroeléctrico (ferrones) dispersos en la matriz amorfa. Los autores apuntan el hecho de que el bajo valor de polarización indica que los dipolos en los ferrones pueden interactuar entre ellos y alinearse de forma reversible con un campo eléctrico. No obstante, la respuesta ferroeléctrica es extremadamente débil lo que anula su funcionalidad en el dispositivo electrónico.

Otra estrategia que se ha probado es la fabricación de láminas ferroeléctricas (Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, BIT, SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, SBT o PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, PZT) a partir de disoluciones precursoras a las que se ha añadido Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (BSO) en alta relación molar con respecto a la fase ferroeléctrica<sup>68</sup>. De esta forma se consigue reducir la temperatura de cristalización de las películas entre 150-200°C respecto a las temperaturas habitualmente aplicadas.

Normalmente esto se utiliza en la fabricación de láminas ultra-delgadas (espesor <25 nm) y el descenso de la temperatura de procesado parece estar

Tabla 1.2. Resumen de algunas de las estrategias utilizadas en la preparación de láminas delgadas a baja temperatura.

Estrategia	Base de la estrategia	Ventajas	Inconvenientes	Compatibilidad con la tecnología del silicio	Algunas composiciones	Temperatura (°C)	Referencia
Ferrones	Formación de una fase ferroeléctrica inorgánica incipiente en una matriz orgánica amorfa	Se utilizan temperaturas muy bajas	El valor de polarización obtenido es muy bajo	No viable debido a la baja funcionalidad del material	BT	200	Bescher [67]
BSO	Incorporación de BSO en la disolución precursora que genera fase fluida durante el tratamiento térmico	Reduce entre 150-200°C la temperatura	Se utiliza en películas ultra-delgadas	Normal	BIT SBT PZT	500	Kijima [68]
Diseño de la química del sol precursor	Sistemas sol-gel con estructuras poliméricas controladas con alta reactividad química	El diseño de la química del sol precursor permite controlar las propiedades funcionales de las películas	Contaminación cruzada Emisión de tóxicos	Normal	SBT PZT	500	Kato [69] Zhu [70]
Síntesis hidrotermal	Fenómenos de disolución/precipitación, a veces acompañado de reacción electroquímica, en condiciones críticas de presión y temperatura	Láminas homogéneas, alta pureza	Suele implicar altas presiones que lo incompatibilizan con tecnología Si	No viable	SBT PT	600	Yoshimura [71] Xu [72] Demazeau [73,74] Wei [75]
Semillado	Incluir semillas de un material cristalizado en la disolución precursora o depositar una capa de semillado para inducir la cristalización	Nucleación y crecimiento favorecido	Posible generación de microgrietas y depósitos no uniformes	Alta	PZT PMN-PZT	400-500	Wu [55] Kwok [76] Suzuki [77] Bai [78] Pérez [79] Vilarinho [80] Moetakef [81]
Alta presión de oxígeno	Una alta presión de oxígeno reduce la energía libre necesaria para la nucleación y crecimiento	Reduce la temperatura de procesamiento	Incompatible con tecnología Si	No viable	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<500	Lu [82]
Microondas	La radiación genera calor empleado para la cristalización	Láminas de baja porosidad, sin fatiga, y mejor respuesta dieléctrica y ferroeléctrica	Superficie de las láminas rugosa, poca uniformidad	Baja	PZT	450-480	Cao [83] Roy [84] Wang [85-87] Bhaskar [88,89]
Plasma de oxígeno	El cambio en los estados de valencia química de los iones favorece la cristalización	Compatible con sol-gel, baja temperatura	Fabricación muy laboriosa	Normal	PZT	450	Kang [63] Park [90]
Multi-RTP	Depósito y cristalización por capas en la película	Compatible con sol-gel, baja temperatura	Procesado largo y laborioso	Alta	PZT	450	Kireev [91] Maki [92,93]
LP-RTP	Aplicación de bajas presiones durante la eliminación de orgánicos	Compatible con sol-gel, baja temperatura	Restos de orgánicos, Insuficiente reducción de la temperatura, láminas no uniformes	Normal	CoSi SBT PZT	600	Yoo [94] Yang [95] Fujimori [96]
UV-RTP	Excitación térmica y electrónica de la película por irradiación con luz UV	Compatible con sol-gel, baja temperatura	Necesidad de sintetizar soles altamente fotosensibles	Alta	PZT ZrO <sub>2</sub> PT SBT	450-650	Pardo [97] Calzada [98,99] Martin-Arbella [100] Dobbeleare [101] Nishizawa [102] O'Brien [103,104]
Láser excímero	Se produce el calentamiento de la superficie de la lámina con un haz láser	Baja temperatura, minimiza la difusión atómica	Dificultad de preparar depósitos extensos	Alta	PT PZT Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> PLZT	400-600	Xiong [105] Asakuma [106] Boyd [107] Bharadwaja [108]

relacionado con la formación de una fase fluida que acelera la nucleación del material cristalino.

Por otra parte, debido a que la preparación de las disoluciones precursoras afecta directamente a las propiedades de las láminas resultantes, el control de la síntesis química de las disoluciones puede ayudar a reducir la temperatura de procesado de las láminas. De este modo el diseño de estructuras poliméricas en el sol con una disposición de los cationes metálicos próxima a la que tendrán en la fase cristalina, puede ayudar a reducir la temperatura de cristalización del óxido correspondiente. Así Kato y col.<sup>69</sup> consiguieron preparar de esta forma películas de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) a  $\sim 500^\circ\text{C}$  mientras que normalmente SBT cristaliza por encima de  $700^\circ\text{C}$ . Xue y col.<sup>58</sup> prepararon de esta forma películas de BIT con un exceso del 20% en bismuto a  $450^\circ\text{C}$ . También la adición de un exceso de plomo en composiciones como el PZT ayuda a la cristalización de la perovskita<sup>70</sup>, aunque si la temperatura no es lo suficientemente baja habrá pérdidas de  $\text{PbO}$  por volatilización.

También se consigue rebajar la temperatura de procesado de láminas combinando el proceso sol-gel con un tratamiento solvothermal en un autoclave a altas presiones<sup>71</sup>. Esta estrategia consiste en una reacción química en un sistema cerrado en presencia de un disolvente, habitualmente agua (denominándose entonces tratamiento hidrotermal), a una temperatura superior al punto de ebullición del disolvente, lo que implica la utilización de altas presiones<sup>72-74</sup>. Wei y col.<sup>75</sup> prepararon láminas de PZT a  $400^\circ\text{C}$  siguiendo esta síntesis. Sin embargo, la aplicación de altas presiones hace que esta estrategia no sea compatible con la integración de las películas en los circuitos semiconductores, debido a la dificultad de incorporar presiones altas en las líneas de producción.

Otra forma de reducir la temperatura de cristalización es utilizar el semillado en capas o con partículas en el interior del sol. En general, la energía de activación necesaria para la nucleación de la perovskita es mayor que la energía requerida para el crecimiento y si se introduce una capa de semillado se puede controlar la tasa de nucleación de la lámina perovskita. Este

método fue empleado por Kwok y col.<sup>76</sup>, Suzuki y col.<sup>77</sup> o Bai y col.<sup>78</sup>. También Wu y col.<sup>53</sup>, Pérez y col.<sup>79</sup>, Vilarinho y col.<sup>80</sup> o Moetakef y col.<sup>81</sup> han utilizado el semillado incorporando nanopartículas en las disoluciones precursoras, favoreciendo la formación de núcleos y su crecimiento en todo el volumen.

También es posible conseguir una reducción de la temperatura de cristalización de las láminas con la aplicación de altas presiones de oxígeno; esto se asocia con una reducción de la energía necesaria para la nucleación y formación de la fase perovskita. Esta metodología ha sido utilizada por autores como Lu<sup>82</sup> y col. De esta forma han preparado láminas de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a temperaturas por debajo de 500°C. Sin embargo, al igual que en el método solvotermal, las altas presiones hacen que esta técnica no sea fácilmente transferible a la tecnología del silicio.

En cuanto al uso de microondas como técnica para llevar a cabo la cristalización del material, la radiación que produce genera energía térmica que se utiliza para formar el óxido. Esto ha permitido rebajar la temperatura de preparación de láminas delgadas, así como potenciar sus propiedades eléctricas<sup>83, 84</sup>. De esta forma, Wang y col.<sup>85-87</sup> o Bhaskar y col.<sup>88, 89</sup> redujeron la temperatura de fabricación de láminas de PZT hasta 450°C con una respuesta ferroeléctrica óptima.

También es una forma de reducir la temperatura de cristalización la aplicación de un tratamiento con plasma de oxígeno y un calentamiento posterior a temperatura relativamente baja en atmósfera de oxígeno. Se cree que es un cambio en los estados de valencia química de los iones lo que favorece la cristalización. Los trabajos de Kang y col.<sup>63</sup> o Park y col.<sup>90</sup> permiten la preparación de láminas de PZT a 450°C con respuesta ferroeléctrica.

Además se han utilizado diversas estrategias basadas en tratamientos térmicos rápidos ("Rapid Thermal Processing", RTP)<sup>91</sup>, utilizando altas velocidades de calentamiento que evita la estabilización de fases cristalinas

secundarias que se forman previamente a la formación de la fase ferroeléctrica así como la interacción entre la película y el sustrato. Así, el procesado RTP múltiple (multi-RTP) consiste en el depósito y cristalización de la película en cada una de las capas que la componen, actuando así cada capa cristalizada como semillado de la siguiente. Si la primera capa se deposita a baja temperatura se consigue reducir la temperatura de cristalización de la lámina. Cuanto más finas son las capas, mejor cristaliza la fase del óxido ferroeléctrico en la superficie. Maki y col.<sup>92, 93</sup> estudiaron el efecto de la cristalización RTP por capas en láminas de PZT y obtuvieron una reducción en la temperatura de cristalización cuando las películas son preparadas por depósito múltiple y un aumento en la densificación de las películas, mayor cuanto más delgadas eran las capas.

Se puede combinar el RTP con bajas presiones<sup>94, 95</sup> ("Low-pressure RTP", LP-RTP) que consiste en un proceso de dos pasos. En este caso primero se trata la lámina amorfa con RTP a baja presión para eliminar los orgánicos y gases residuales en la película y a continuación se lleva a cabo la cristalización por RTP a presión atmosférica. Si la película tiene electrodos inferiores y superiores simétricos, entonces la fase perovskita puede crecer simultáneamente desde ambos electrodos originando láminas con perfiles homogéneos. Fujimori y col. prepararon láminas de PZT a 550°C siguiendo esta estrategia<sup>96</sup>. Se ha estudiado el efecto de la utilización de esta estrategia de síntesis en la fabricación de láminas de CoSi<sup>94</sup>, donde la temperatura de calentamiento es clave, o de SBT<sup>95</sup>, obteniéndose en este último caso una mejor respuesta ferroeléctrica y una eliminación de residuos orgánicos más eficaz.

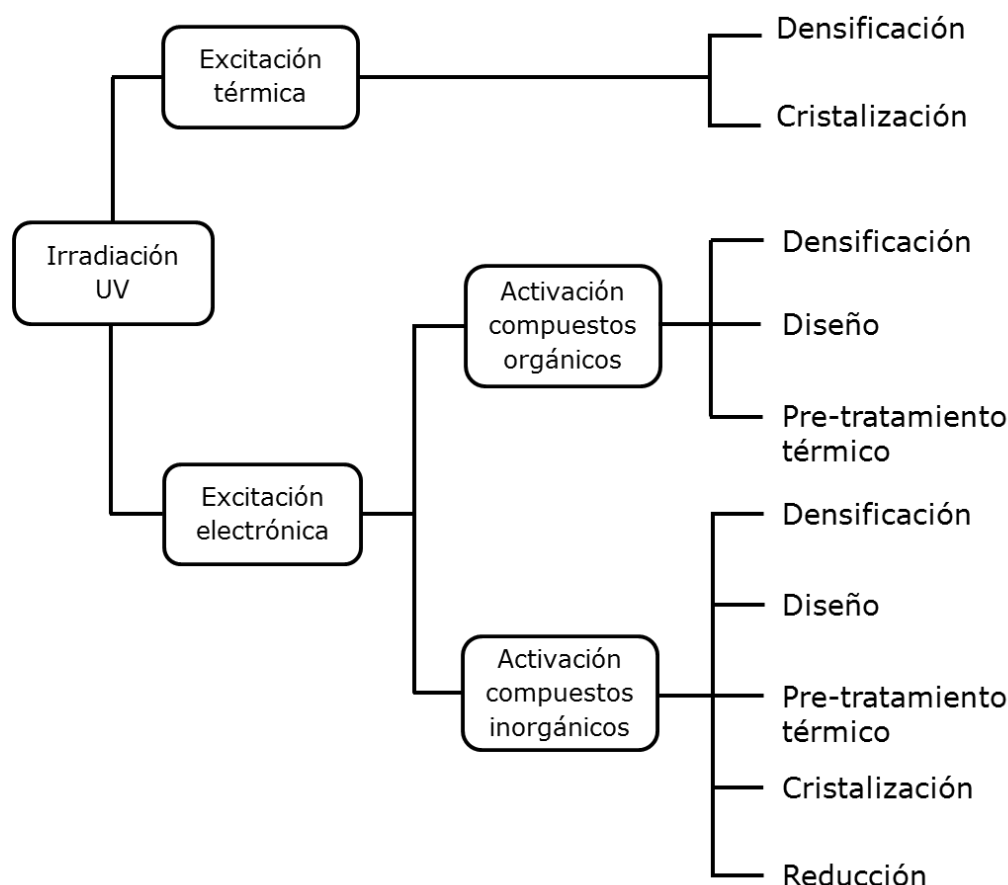
Cuando se combina el tratamiento térmico de cristalización en un horno rápido con irradiación UV, entonces se habla de UV-RTP, una estrategia habitualmente utilizada por el grupo investigador con el que se ha llevado a cabo este trabajo de tesis doctoral<sup>59, 97-101</sup> y presentada en la literatura como un método adecuado para la preparación de láminas delgadas ferroeléctricas a bajas temperaturas<sup>102-104</sup>.

### 1.3.2.1. Efectos de la irradiación UV sobre las películas delgadas derivadas de sistemas sol-gel

La utilización de láseres de excímero <sup>105-108</sup> como fuentes de calentamiento para reducir la temperatura en la preparación de láminas delgadas ferroeléctricas ha derivado en el uso de irradiación con luz UV <sup>102, 109-113</sup>, donde se combina la respuesta térmica con la excitación electrónica <sup>114</sup>. A continuación, se hace una revisión detallada de los efectos que produce la irradiación UV sobre las películas derivadas de sistemas sol-gel.

Cuando la lámina sol-gel es sometida a la irradiación con luz UV, la energía de los fotones de la radiación puede llevar a la excitación tanto térmica como electrónica del material <sup>106, 115-124</sup> (ver figura 1.3). La excitación térmica se produce al aumentar la temperatura en un punto concreto de la superficie cuando es irradiada con luz UV intensa (modo fonón). Debido a que las lámparas UV generalmente causan la excitación electrónica en mayor medida que la excitación térmica, la descripción de los principales efectos de la irradiación UV sobre láminas sol-gel se centra en la excitación electrónica.

La excitación electrónica (modo fotón) puede llevar a la activación de ciertos enlaces químicos y producir cambios estructurales como densificación, cristalización y reducción electrónica cuando los fotones de la luz UV tienen una energía superior al band-gap. Así, la excitación de un electrón a través del band-gap de los óxidos implica la transferencia de carga desde  $O^{2-}$  hasta  $M^{x+}$ . Este estado excitado normalmente se desactiva por recombinación de electrones libres y huecos positivos en la estructura cristalina. Sin embargo, en estructuras amorfas poliméricas, esta excitación electrónica puede producir la ruptura de enlaces en las especies orgánicas, permitiendo una rápida eliminación de estos compuestos y la formación de enlaces M-O-M, llevando así a la reorganización de la red de gel, que se presenta como un precursor altamente reactivo donde la formación del óxido cristalino y la densificación del material se ven potenciados. En 1992, Ohishi y col. <sup>116</sup> reportaron el primer estudio de láminas sol-gel irradiadas, y en el que se abordó la densificación de láminas amorfas de  $Ta_2O_5$  por irradiación UV.



**Figura 1.3.** Efectos que produce la irradiación UV y finalidades que se persiguen con la irradiación <sup>125, 126</sup>.

También se han observado cambios estructurales en láminas de gel de sílice relacionados con la densificación por deshidratación inducida por la irradiación con luz UV. Además, dicha irradiación también origina una reducción del grosor de las películas y la variación en el índice de refracción <sup>117</sup>.

La transferencia de carga entre el oxígeno ( $O^{2-}$ ) y el metal ( $M^{x+}$ ) causada por la irradiación UV también puede llevar a la reducción de las láminas de gel. La ruptura de los enlaces M-O-M en el gel como consecuencia de la radiación UV resulta en la liberación de átomos de oxígeno que pueden interaccionar para formar moléculas de oxígeno, mientras que los componentes metálicos permanecen en la red. Así, se ha visto la reducción de láminas de  $In_2O_3$  y ZnO cuando son irradiadas, además de la formación de compuestos metálicos <sup>118</sup>. La foto-reducción también puede producir la interacción de moléculas de



agua del ambiente con el material, resultando en la hidroxilación de la superficie de la lámina. Se han inducido superficies altamente hidrofílicas en láminas de ZnO por irradiación UV <sup>119</sup>.

Otra aplicación importante de la irradiación es la denominada fotolitografía <sup>120, 123, 127-132</sup>. Es un proceso empleado en la fabricación de circuitos integrados que requieren de un diseño o patrón determinado. El método está basado en la irradiación con luz UV de las láminas a través de una máscara con el patrón que se quiere obtener en la película. En las zonas irradiadas existe una excitación electrónica que resulta en la formación de especies lábiles que pueden eliminarse fácilmente con disolventes polares. El posterior tratamiento térmico conduce a la formación de un patrón de la lámina cristalina sobre el sustrato. De esta manera se han diseñado patrones en láminas ferroeléctricas de PZT <sup>120, 121</sup>.

Finalmente, la activación de los enlaces químicos por excitación electrónica UV puede usarse como pre-tratamiento para la cristalización de láminas sol-gel, reduciendo así la temperatura de procesado <sup>59, 97, 102, 109, 110, 113, 133-135</sup>. En esta tesis se ha utilizado una modificación del método CSD denominada depósito fotoquímico de disoluciones ("Photo-Chemical Solution Deposition", PCSD), en la que se emplea irradiación con UV para reducir la temperatura de cristalización de las películas. A continuación se detalla cómo la utilización del PCSD permite la obtención de láminas a baja temperatura.

### 1.3.3. Preparación de láminas delgadas a baja temperatura por el método Photo-Chemical Solution Deposition

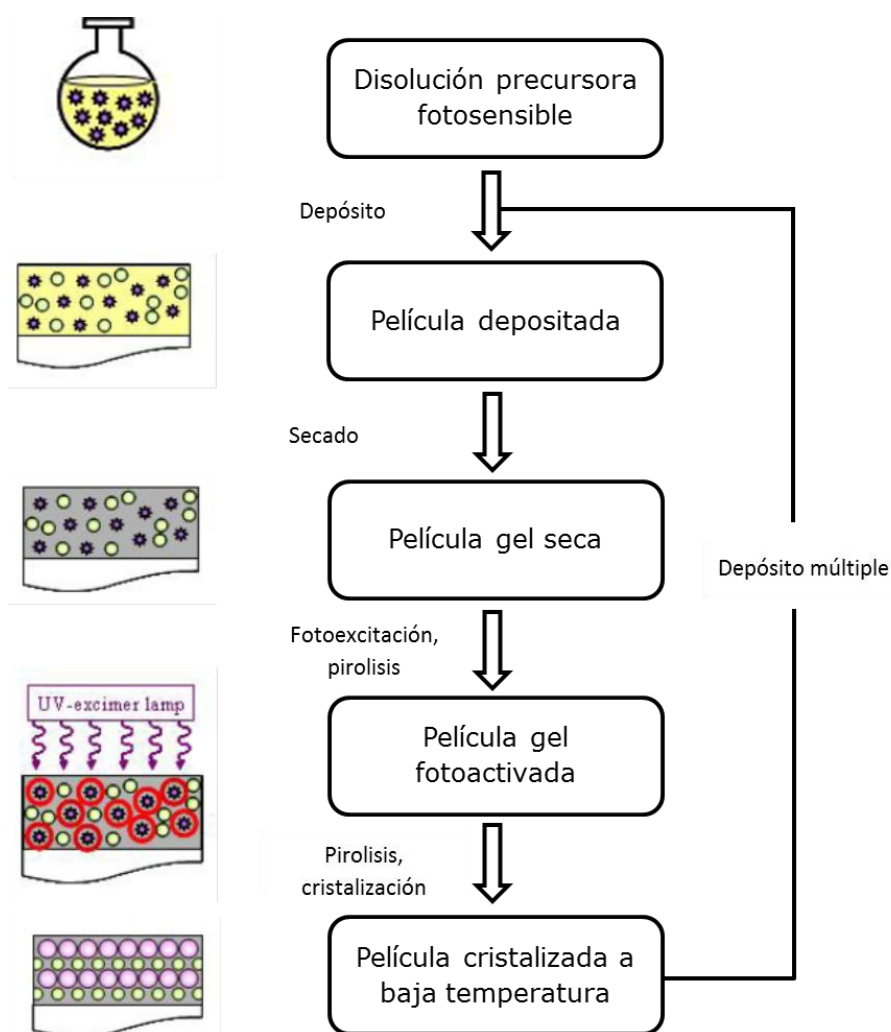
El depósito fotoquímico de disoluciones o PCSD es una técnica que combina el método CSD con la aplicación de luz UV sobre las láminas amorfas depositadas de la disolución o sol. Para que la irradiación UV sea efectiva es imprescindible que la película amorfa sea fotosensible (absorba luz UV) lo que ocurre, en mayor o menor grado, en prácticamente todos los precursores que contienen especies orgánicas.

Varios factores han contribuido a que se desarrollen nuevos métodos de preparación de materiales basados en la irradiación UV, entre ellos, el desarrollo de nuevas lámparas UV con un haz muy estrecho (108-354 nm) y alta densidad de irradiación.

En un principio, la irradiación con UV de láminas depositadas de sistemas sol-gel se utilizó como un mero método de fotolitografía para el diseño de microcircuitos electrónicos <sup>136</sup>, pero finalmente se ha asentado como una técnica muy efectiva para la fabricación de láminas a baja temperatura <sup>59, 99, 137, 138</sup>. De esta forma, se pueden preparar películas delgadas compatibles con la tecnología del silicio y con substratos orgánicos, además de reducir la emisión de plomo, y la energía consumida en el proceso, lo que abarata los costes de producción.

Básicamente, esta técnica consiste en la activación, mediante la aplicación de luz UV, de ciertos enlaces químicos presentes en los componentes que contiene la lámina gel. De esta forma se favorece la descomposición de las especies orgánicas que contiene el sistema, previamente a la cristalización, mediante un tratamiento térmico a una relativa baja temperatura. El proceso se representa de forma esquematizada en la figura 1.4.

Aunque es necesario un proceso térmico para obtener láminas de óxido que sean funcionales, la irradiación UV de la lámina gel antes del tratamiento térmico permite un avance en la cristalización de la película (reducción de la temperatura de formación del óxido) y, en general, mejora su cristalinidad y disminuye la rugosidad de su superficie. De esta forma, la irradiación provoca dos efectos en la descomposición de orgánicos. Primero, se produce la foto-excitación de las láminas como consecuencia de la activación de los enlaces de las especies orgánicas debido a la transición electrónica, lo que favorece una rápida descomposición y facilita la eliminación del sistema de estos orgánicos, anticipándose la formación de los enlaces M-O-M que formarán parte del óxido cristalino; de esta forma se favorece la cristalización de éste a menor temperatura.



**Figura 1.4.** Esquema de la fabricación de láminas mediante PCSD <sup>126</sup>.

Por otra parte, siempre que la irradiación se lleve a cabo en atmósfera de oxígeno, tiene lugar la ozonólisis. El oxígeno se disocia formando ozono,  $O_3$ , un agente fuertemente oxidante que promueve la oxidación de los orgánicos y la formación de especies activas de oxígeno,  $O(^1D)$ , que pueden reaccionar con subóxidos presentes en las películas mejorando así la estequiometría y reduciendo la presencia de defectos tales como vacantes de oxígeno. De modo que el efecto más relevante de la irradiación con luz UV para la temática que aborda esta tesis es que la rápida descomposición y eliminación de las especies orgánicas permite la cristalización del óxido a temperaturas menores de las que habitualmente se utilizan.

Como ya se ha indicado, para que la irradiación UV cause los efectos anteriormente descritos en las películas sol-gel los soles precursores deben

ser fotosensibles, de modo que al ser irradiados con luz UV sean capaces de absorber energía suficiente para excitar un electrón desde el orbital ocupado de mayor energía (HOMO), en el estado fundamental, hasta el orbital libre de menor energía (LUMO), pasando a un estado excitado. Por lo tanto, la fotosensibilidad del sol precursor depende exclusivamente de que la naturaleza química de sus componentes permita que dichas transiciones tengan lugar.

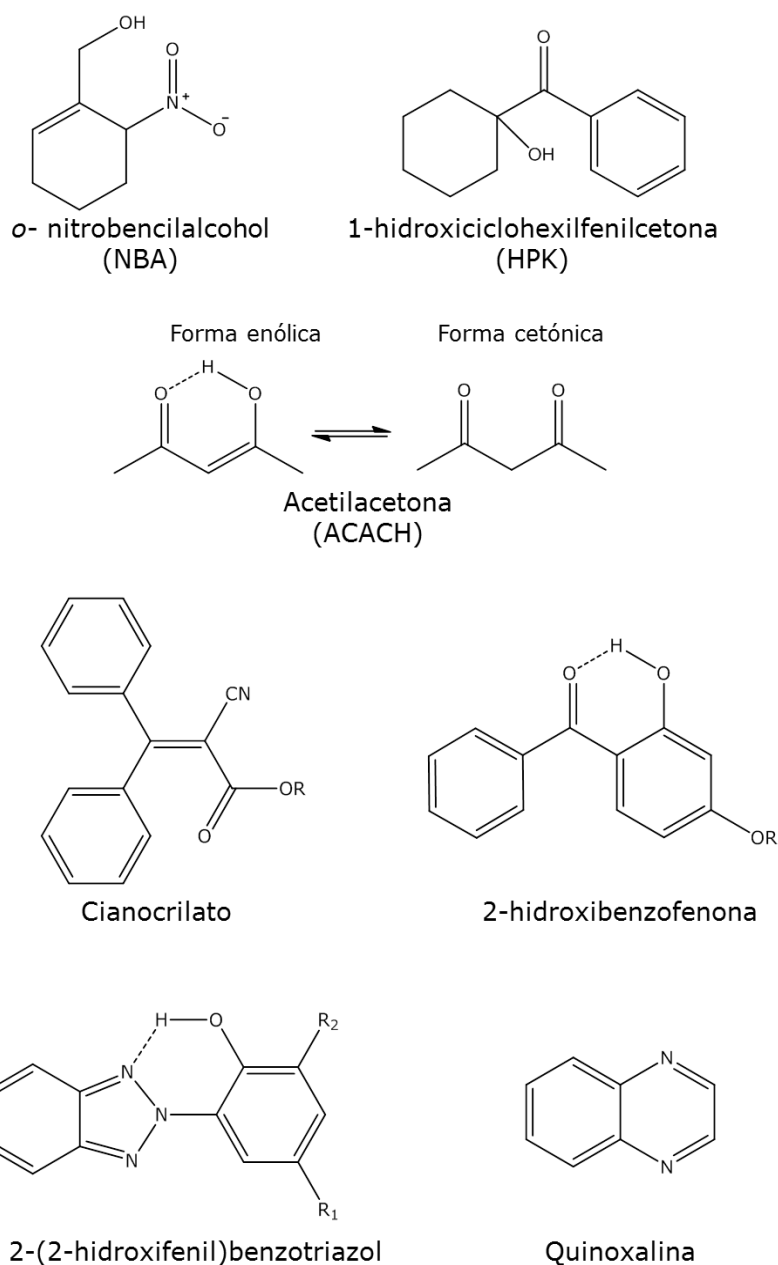
Para fabricar láminas mediante PCSD es indispensable que se cumplan dos requisitos: por un lado, debe llevarse a cabo la irradiación, y para ello debe utilizarse una lámpara que emita en la región UV del espectro electromagnético (190-400 nm), y por otro, el hecho ya mencionado de que los soles precursores sean sensibles a la luz UV (fotosensibles), de modo que la irradiación de una lámina de gel sobre un substrato posibilite que los procesos de sinterización y cristalización de la película tengan lugar a menor temperatura.

Para conseguir que un sol precursor sea fotosensible se puede incorporar un fotoactivador externo, de forma que se potencie la absorción UV. Se han utilizado compuestos como o-nitrobencilalcohol (NBA), 1-hidroxiciclohexilfenilcetona (HPK) o acetilacetona (ACACH) con este fin <sup>98, 110, 111</sup>. La estructura molecular de dichos compuestos está representada en la figura 1.5.

Los cianocrilatos también son compuestos que se caracterizan por una alta absorción de luz UV. Esto se debe a la presencia de gran cantidad de enlaces insaturados conjugados en su estructura (ver figura 1.5).

Otra de las familias más importantes de moléculas que absorben luz UV son aquellas que contienen grupos fenólicos en su estructura <sup>139, 140</sup>. Entre este tipo de compuestos fenólicos son muy comunes aquellos que forman puentes O...H-O, como los salicilatos, 2-hidroxibenzofenonas o xantonas, y compuestos que forman puentes N...H-O, como los 2-(2-hidroxifenil)benzotriazoles. También son habituales los compuestos basados

en quinoxalinas <sup>141</sup>. Las estructuras de algunos de estos compuestos también se muestran en la figura 1.5.

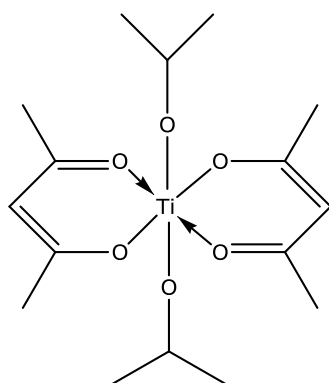


**Figura 1.5.** Estructura molecular de algunos compuestos fotosensibles.

Sin embargo, la mayoría de los compuestos descritos contienen grupos aromáticos, y la aromaticidad conduce a una alta toxicidad de los mismos, por lo que su utilización es poco recomendable.

Además, la presencia de agentes externos puede afectar al mecanismo de descomposición del gel depositado sobre el sustrato y es preferible el uso de soles intrínsecamente fotosensibles. Es el caso de la utilización de alcóxidos metálicos de metales de transición (por ejemplo:  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Nb}^{\text{V}}$ ...) modificados con acetilacetona, resultando en especies con un máximo de absorción próximo a 265 nm para la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ <sup>142</sup>.

El reactivo bis(acetilacetonato) diisopropóxido de titanio (IV) ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ ) se ha utilizado en la síntesis de soles basados en el sistema  $\text{PbTiO}_3$  para reducir su velocidad de hidrólisis y condensación. La incorporación de los ligandos  $\beta$ -dicetonato al titanio permite disminuir la velocidad del ataque nucleofílico del agua al centro metálico, titanio, debido a factores estéricos, es decir, el gran tamaño del ligando  $\beta$ -dicetonato<sup>143</sup>. También se ha utilizado para la preparación de soles precursores fotosensibles en composiciones con el catión  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  debido a la conjugación de los dobles enlaces en su estructura, que confieren a las disoluciones que lo contienen una alta absorción de luz UV<sup>97, 98, 109, 127, 137, 144</sup>. La figura 1.6 representa la estructura molecular de este compuesto que es el resultado de la modificación química del tetraisopropóxido de titanio (IV) con acetilacetona.



**Figura 1.6.** Estructura del reactivo bis(acetilacetonato) diisopropóxido de titanio (IV).

La utilización de este reactivo aporta dos grupos acetilacetonato que proporcionan un alto grado de fotosensibilidad al sistema. La presencia de estos dos grupos determina la alta absorción de luz UV por parte de los soles precursores, de modo que resulta indispensable que el tratamiento térmico

mediante el cual se cristalizan las láminas mientras se aplica la radiación UV se lleve a cabo a una temperatura a la que estos grupos permanezcan en el sistema.

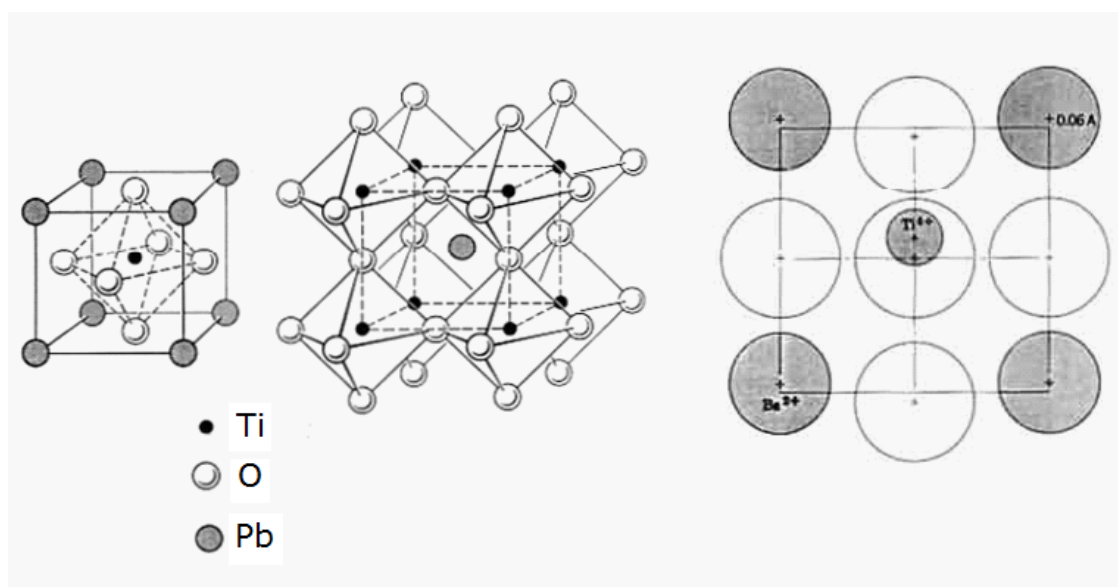
Esta absorción UV de los soles se podría incrementar notablemente si se promoviera la formación en el sistema de especies con alta fotosensibilidad, como aquellas en las que tienen lugar procesos de transferencia de carga entre un centro metálico y un ligando, que dan lugar a transiciones con coeficientes de absortividad molar muy elevados y que también tienen lugar en esta región del espectro electromagnético. Estas transiciones pueden producirse tanto desde un orbital lleno del metal hacia un orbital vacío del ligando (transferencias de carga metal-ligando, TCML), como en sentido contrario (transferencias de carga ligando-metal, TCLM).

En la bibliografía pueden encontrarse trabajos que hacen referencia a la síntesis y estructuras de complejos metálicos con estas características <sup>145-147</sup>. Sin embargo, no se ha descrito su formación en sistemas sol-gel basados en composiciones ferroeléctricas ni han sido preparados para proporcionar disoluciones con alto grado de fotosensibilidad. El diseño de la química de estos sistemas sol-gel con el objetivo de sintetizar in-situ especies altamente fotosensibles podría ser una herramienta de gran utilidad para la obtención de precursores con alta absorción en el rango del UV para, de esta forma, preparar láminas delgadas ferroeléctricas a bajas temperaturas.

## 1.4. Ferroelectricidad en la perovskita $\text{PbTiO}_3$

En esta tesis se ha trabajado con la composición ferroeléctrica del titanato de plomo ( $\text{PbTiO}_3$ , PT), preparada en forma de lámina delgada. Este material presenta excelentes propiedades ferro-, piro- y piezoeléctricas, lo que lo convierten en un candidato idóneo para el estudio de la viabilidad de la técnica de PCSD en la reducción de la temperatura de procesamiento de un óxido mixto multifuncional. Los resultados que se obtengan en este material inorgánico serían extensibles a otros óxidos ferroeléctricos.

Las propiedades eléctricas que presenta el PT surgen como consecuencia de su estructura cristalina. El titanato de plomo es una perovskita, una de las familias de óxidos ferroeléctricos más estudiadas. Las perovskitas son óxidos mixtos de estequiometría  $\text{ABO}_3$ , con una estructura como la mostrada en la figura 1.7<sup>148</sup>. La celda unidad presenta un empaquetamiento cúbico compacto de unidades  $\text{AO}_3$  en el que la coordinación respecto al oxígeno de las posiciones A ( $\text{Pb}^{\text{II}}$ , en el caso de PT) es 12 y de las posiciones B ( $\text{Ti}^{\text{IV}}$  en PT) es octaédrica.



**Figura 1.7.** Estructura de la celda unidad de la perovskita de  $\text{PbTiO}_3$ .

También puede verse como una red tridimensional de octaedros  $\text{BO}_6$  compartiendo vértices, con pequeños cationes de Ti (IV) en el centro de los



mismos y cationes más grandes de Pb (II) situados en el centro del cubo que forman los cationes Ti (IV) (ver figura 1.7). Su estructura es tetragonal a temperatura ambiente (grupo de simetría espacial  $P4mm$ ) y su ferroelectricidad surge como consecuencia de un desplazamiento de los iones de titanio ( $\delta Z_{Ti} = 0.30 \text{ \AA}$ ) y de plomo ( $\delta Z_{Pb} = 0.47 \text{ \AA}$ ) respecto a su posición en la celda unidad <sup>149</sup>. Por encima de la temperatura de transición (temperatura de Curie,  $T_c$ ) el sistema pasa a tener simetría cúbica (grupo de simetría espacial  $Pm3m$ ), fase no ferroeléctrica. Al enfriar desde la fase paraeléctrica (cúbica) a la ferroeléctrica (tetragonal) el catión titanio se desplaza a lo largo del eje  $c$  produciendo una distorsión del octaedro y apareciendo así un momento dipolar eléctrico en esta dirección (eje polar) <sup>150</sup>. Por lo tanto, el titanato de plomo presenta una elevada anisotropía tetragonal, ya que la relación entre sus parámetros de celda unidad es  $c/a=1.064$ . Presenta valores de  $P_s > 50 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$  a temperatura ambiente (estos valores de polarización son muy superiores a los de otras composiciones ferroeléctricas) y su temperatura de Curie es  $490^\circ\text{C}$  <sup>151-153</sup>.

Como se acaba de explicar, la estructura no centrosimétrica del titanato de plomo le confiere propiedades ferroeléctricas, lo que permite que el material presente una polarización neta a lo largo de un eje polar en ausencia de campo eléctrico, y que ésta se pueda invertir al cambiar el signo del campo eléctrico aplicado. Todos los ferroeléctricos son piroeléctricos, de modo que su polarización espontánea varía con la temperatura produciéndose una corriente eléctrica denominada corriente piroeléctrica o piroelectricidad. Además, todos los piroeléctricos son a su vez piezoeléctricos y presentan polaridad eléctrica cuando se les aplica una fuerza; a esta respuesta se le denomina piezoelectricidad. Existe tanto un efecto piezoeléctrico directo, por el cual una fuerza aplicada puede generar en ellos una respuesta eléctrica, como un efecto piezoeléctrico inverso, por el que la aplicación de una corriente eléctrica puede provocar en ellos una deformación mecánica <sup>149</sup>.

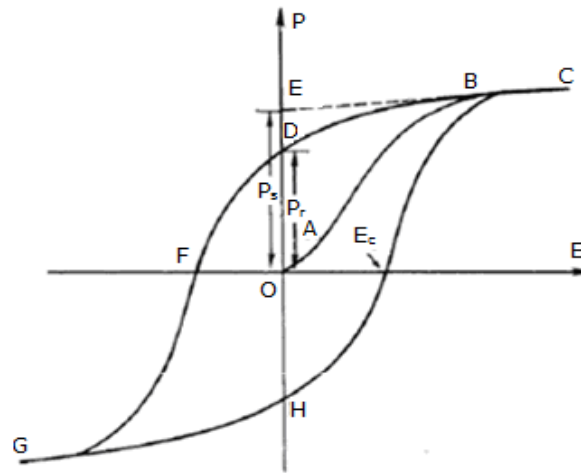
Esta multifuncionalidad del titanato de plomo hace que este material sea de gran utilidad en múltiples aplicaciones, según la respuesta eléctrica que se quiera considerar.

Una característica de un material ferroeléctrico es la dependencia de la polarización con el campo eléctrico, lo que da lugar a lo que se conoce como ciclo de histéresis ferroeléctrico (ver figura 1.8). Este ciclo está definido por los parámetros polarización remanente ( $P_r$ ), polarización de saturación o espontánea ( $P_s$ ) y campo coercitivo ( $E_c$ ). La polarización remanente es aquella polarización que presenta el material en ausencia de campo eléctrico externo, la polarización de saturación es el valor máximo de polarización que tiene el material cuando se aplica un campo eléctrico y el campo coercitivo es el campo eléctrico que habría que aplicar en sentido contrario a la polarización para anular dicha polarización.

Además, los materiales ferroeléctricos se organizan en dominios para minimizar la energía eléctrica y elástica <sup>154</sup>. Estos dominios son regiones del material con polarización espontánea uniforme, es decir, dentro de cada dominio los dipolos eléctricos están orientados en la misma dirección. Las intercaras que separan las zonas en que la dirección de polarización de los dominios cambia drásticamente reciben el nombre de paredes de dominio.

En materiales policristalinos los dipolos eléctricos y, por lo tanto, los dominios, se orientan al azar por lo que la polarización neta es cero. Al aplicar un campo eléctrico de baja intensidad se genera una relación lineal entre  $P$  y  $E$  ya que el campo no es suficiente para cambiar los dominios y el material se comporta como un material dieléctrico normal (paraeléctrico), este comportamiento corresponde al segmento OA de la curva de histéresis de la figura 1.8. Al incrementarse la intensidad del campo eléctrico algunos dominios orientados con dirección diferente al campo se alinearán con él aumentando rápidamente la polarización del material (segmento AB). Cuando todos los dominios se alinean con el campo se alcanza un estado de saturación (tramo correspondiente al segmento BC). La extrapolación del segmento BC de la curva hasta el eje de polarización (CBE) representa el valor de la polarización de saturación ( $P_s$ ). Al bajar la intensidad del campo la polarización también se reduce, pero sin llegar a cero (BD) y cuando el campo llega a cero algunos dominios permanecen alineados y el material muestra, por consiguiente, una polarización remanente ( $P_r$ ) (punto D). La

polarización remanente no puede anularse hasta que el campo eléctrico en sentido opuesto alcance un determinado valor denominado campo coercitivo ( $E_c$ ) (punto F). Si el campo se incrementa en intensidad los dipolos se alinearán con él y el ciclo se completa revirtiendo de nuevo el sentido del campo.



**Figura 1.8.** Ciclo de histéresis de los materiales ferroeléctricos.

En general, los materiales ferroeléctricos se caracterizan por presentar histéresis dieléctrica, dependencia de las propiedades dieléctricas con la temperatura, altas permitividades dieléctricas y una estructura de dominios.

### 1.5. Planteamiento y objetivos del trabajo

A lo largo de este capítulo se ha discutido la necesidad tecnológica de fabricar láminas delgadas ferroeléctricas a bajas temperaturas, por debajo de 450°C, con el fin de lograr su integración en la tecnología CMOS, y ofrecer así una amplia gama de dispositivos en los que se pueda utilizar la multifuncionalidad del ferroeléctrico. En el caso particular de la familia de los ferroeléctricos basados en la perovskita de  $\text{PbTiO}_3$ , la presencia de plomo en el sistema (con una temperatura de volatilización baja, en el entorno de los 450°C) exige la utilización de temperaturas de procesamiento muy por debajo de la temperatura de cristalización de la fase (>600°C), minimizándose así la contaminación cruzada en el dispositivo y la emisión de elementos tóxicos a la atmósfera.

Esto ha motivado la realización de esta tesis doctoral, donde el principal objetivo es la preparación de láminas delgadas ferroeléctricas de titanato de plomo a temperaturas compatibles con la tecnología del Si, y obteniendo materiales cristalinos con una respuesta ferroeléctrica suficiente para su utilización como componente activo en dispositivos microelectrónicos.

Para ello, se ha utilizado un nuevo método de depósito basado en la modificación de la técnica de CSD, el depósito fotoquímico de disoluciones (PCSD) y se ha diseñado una estrategia de síntesis en la que se preparan soles precursores con alta fotosensibilidad debido a la formación en el medio de especies metálicas capaces de favorecer una alta absorción de radiación en el rango UV del espectro electromagnético.

# CAPÍTULO II

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

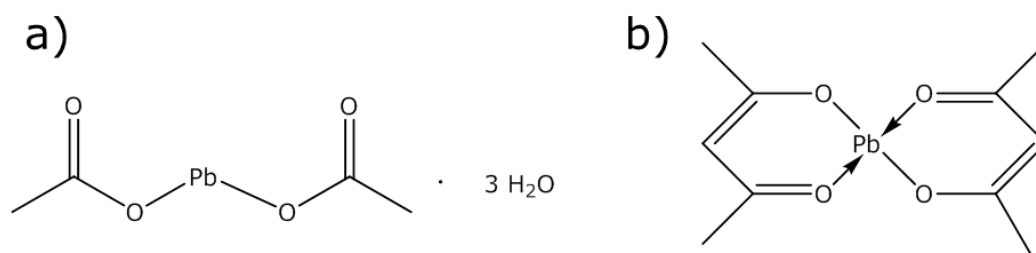


A lo largo de este capítulo se detallarán las rutas de síntesis de los soles precursores utilizados en la preparación de las láminas de titanato de plomo ( $\text{PbTiO}_3$ , PT) así como las técnicas de caracterización de estos soles y de las láminas resultantes. La preparación de las láminas se llevó a cabo a través de diferentes estrategias de síntesis para la optimización del proceso de fabricación de las mismas mediante la técnica PCSD. Así, además de la ruta sintética habitualmente empleada para la obtención de titanato de plomo, se probaron modificaciones de la misma a través de la adición de ciertos compuestos fotoactivadores o el uso de diferentes reactivos portadores del catión plomo  $\text{Pb}^{\text{II}}$  con el objeto de potenciar la absorción de luz UV por parte de los soles precursores.

## 2.1. Soles precursores de titanato de plomo

### 2.1.1. Síntesis de los soles precursores de titanato de plomo

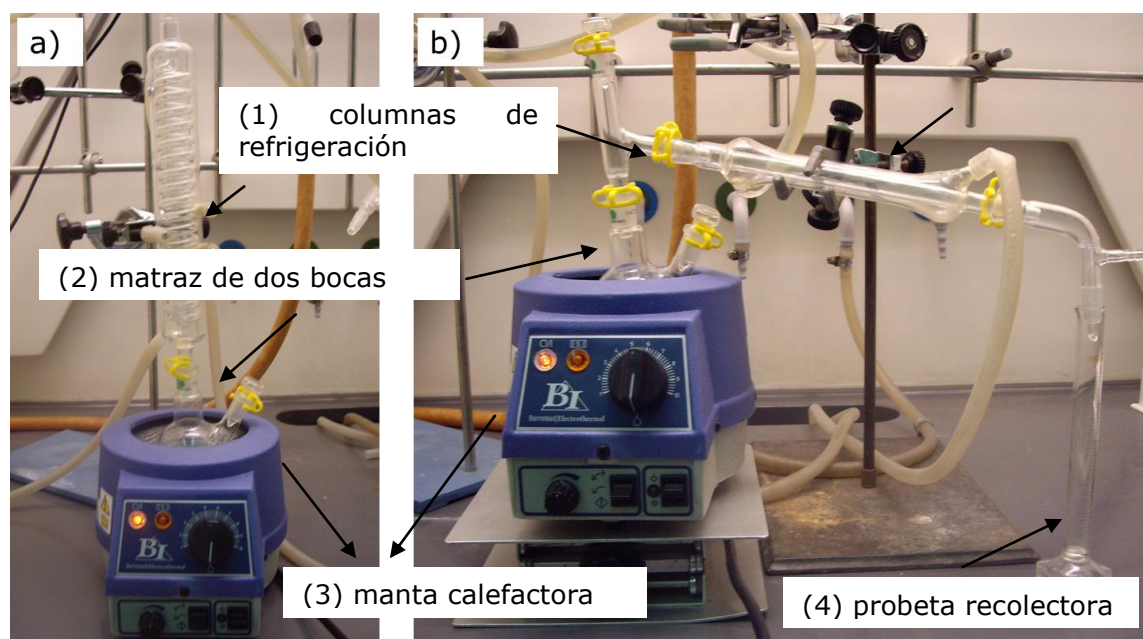
La síntesis de los soles precursores de titanato de plomo se llevó a cabo siguiendo la "ruta de los dioles" <sup>49, 155</sup>. Esta ruta es un procedimiento sol-gel basado en la utilización de dihidroxialcoholes o dioles como disolventes de trabajo. El catión  $\text{Pb}^{\text{II}}$  se incorporó como acetato o como acetilacetato (ver figura 2.1) y el catión  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  como alcóxido modificado con una  $\beta$ -dicetona (ver figura 1.6) con el fin de estabilizar el alcóxido de este metal de transición, puesto que la presencia de los grupos acetilacetato reducen la reactividad frente a la hidrólisis y la condensación de este alcóxido <sup>156</sup>. El disolvente empleado en esta tesis es el 1,3-propanodiol. La principal ventaja que aporta la ruta de los dioles en relación con otras vías sintéticas estudiadas es que las reacciones que tienen lugar entre los alcóxidos metálicos y los alcoholes dihidroxílicos utilizados como medios de reacción resultan en derivados glicolados más estables frente a la hidrólisis que los alcóxidos de partida <sup>157, 158</sup>. Por otra parte, se estudió el efecto de la incorporación de compuestos fotoactivadores que aumenten la absorción UV por parte del sol precursor con el fin de preparar soles fotosensibles que permitan la fabricación de las láminas a bajas temperaturas mediante PCSD.



**Figura 2.1.** Estructura de los reactivos a) acetato de plomo (II) trihidratado y b) acetilacetatonato de plomo (II).

### 2.1.1.1. Descripción del montaje experimental

La preparación de los soles se realizó en un reactor de dos bocas. En él se pesaron las cantidades necesarias de cada reactivo y se llevó a reflujo calentando con una manta calefactora con agitación magnética y utilizando una columna de refrigeración con agua (figura 2.2a). Después del reflujo se procedió a la destilación de los subproductos de reacción utilizando el montaje de la figura 2.2b. En todos los casos, el reflujo se llevó a cabo en atmósfera de aire y la destilación a presión atmosférica.

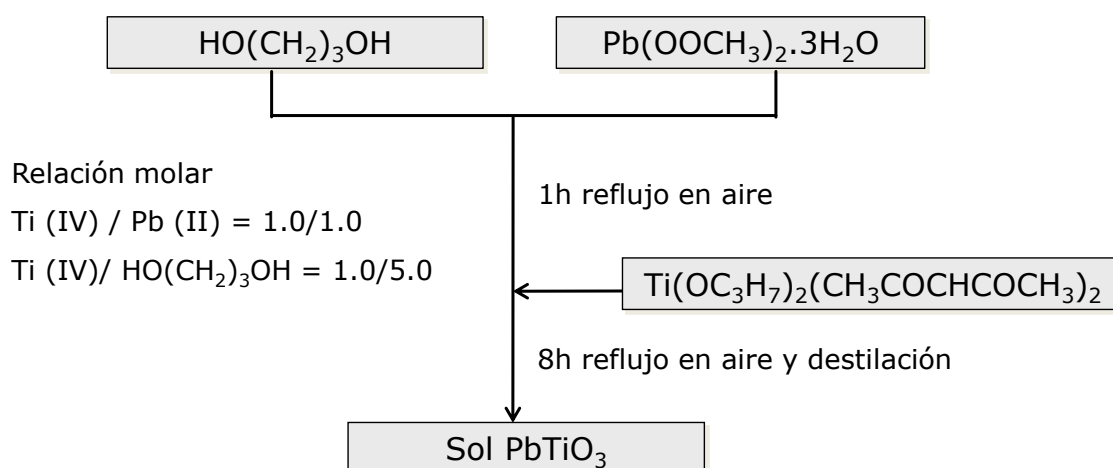


**Figura 2.2.** Montajes utilizados en la síntesis de los soles precursores, a) sistema de reflujo y b) sistema de destilación.



### 2.1.1.2. Síntesis del sol de titanato de plomo e incorporación del fotoactivador

La preparación del sol precursor de PT se realizó según el esquema de la figura 2.3. El acetato de plomo (II) trihidratado ( $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 99%) se disolvió en 1,3-propanodiol ( $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ , Aldrich, 98%) y se llevó a reflujo durante una hora en aire. A continuación, se añadió el bis (acetilacetonato) diisopropóxido de titanio (IV) ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ , Aldrich, 75% en peso) en una relación molar  $\text{Ti(IV)}/\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$  de 1.0/5.0 y  $\text{Ti(IV)}/\text{Pb(II)}$  de 1.0/1.0 y se mantuvo a reflujo en aire durante 8 horas. Después del reflujo se procedió a destilar los subproductos de la reacción en un volumen equivalente al 80% del 2-propanol (o isopropanol,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ) presente en el sistema <sup>159</sup>. Se obtuvo un sol de PT con concentración  $\sim 1.53 \text{ M}$  y densidad  $\sim 1.44 \text{ g/mL}$ .

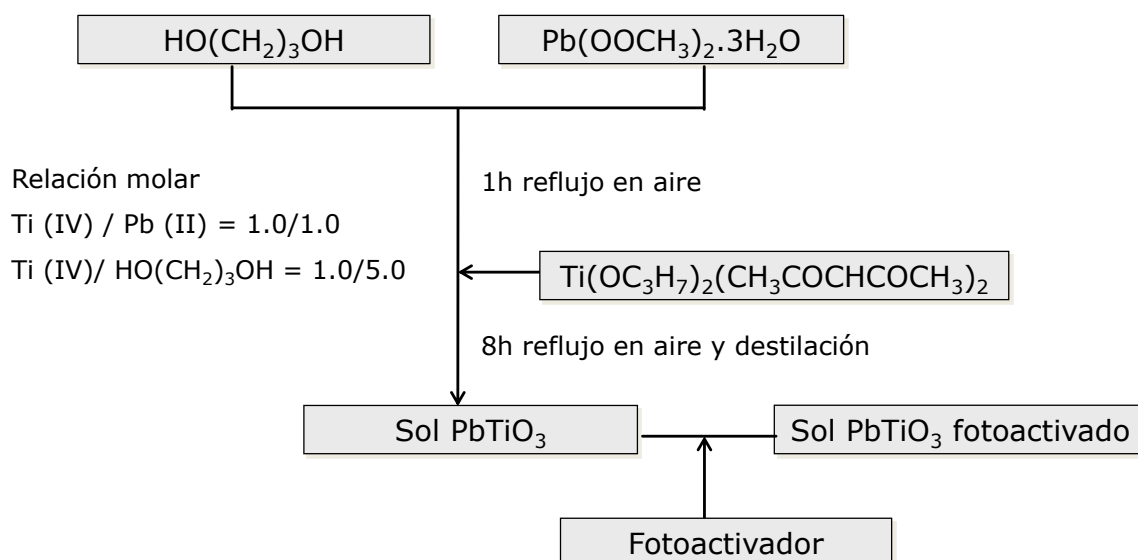


**Figura 2.3.** Esquema de síntesis de la disolución precursora de  $\text{PbTiO}_3$ .

La preparación del sol precursor de PT fotoactivado se realizó con un esquema de síntesis en el que la primera parte del proceso es común al apartado anterior, pero sobre alícuotas de este sol se añadieron los fotoactivadores mediante una simple adición, obteniéndose así una mezcla del sol y el fotoactivador (ver figura 2.4). Los fotoactivadores que se emplearon fueron N-metildietanolamina ( $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ ), al que denominamos MDEA, y propilenaldehído ( $\text{CH}_2\text{CHCHO}$ ), designado como PPA.

## 2.1. Soles precursores de titanato de plomo

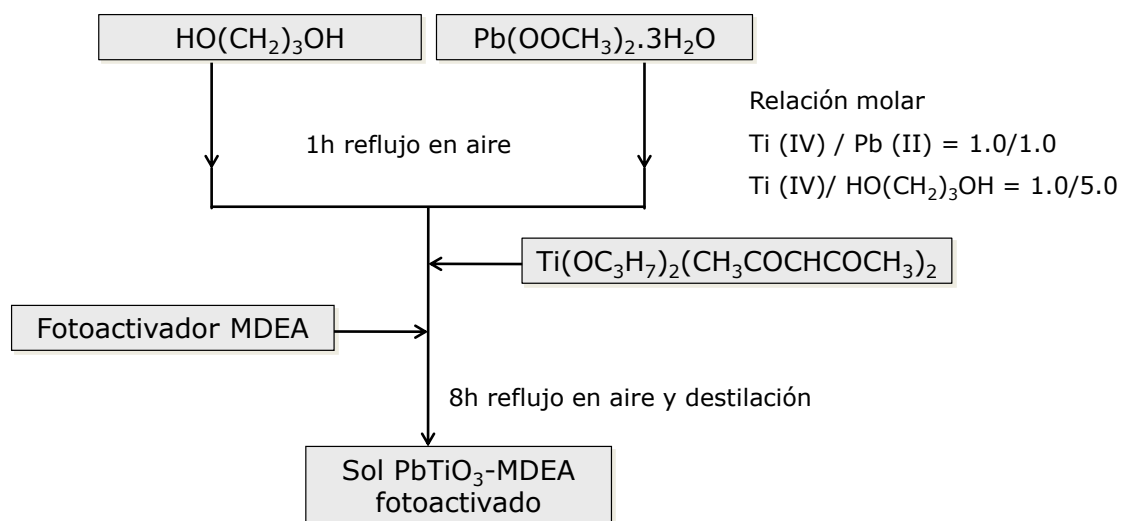
MDEA y PPA se añadieron a alícuotas del sol de PT en una relación molar  $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador 1.0/0.5, 1.0/1.0, 1.0/2.0 y 1.0/5.0. Las mezclas se dejaron bajo agitación magnética durante 24 h.



**Figura 2.4.** Esquema de síntesis de la disolución precursora de  $\text{PbTiO}_3$  fotoactivada.

Se sintetizó además un sol de PT fotoactivado con MDEA, en el que se forzó la reacción del sol de PT y el MDEA. Para ello, se incorporó el fotoactivador en el sistema en un paso previo, siendo sometido a reflujo junto con el resto de los reactivos. El reflujo favorece la interacción química entre MDEA y los componentes del sol de PT. La preparación de este sol se llevó a cabo siguiendo el esquema de la figura 2.5.

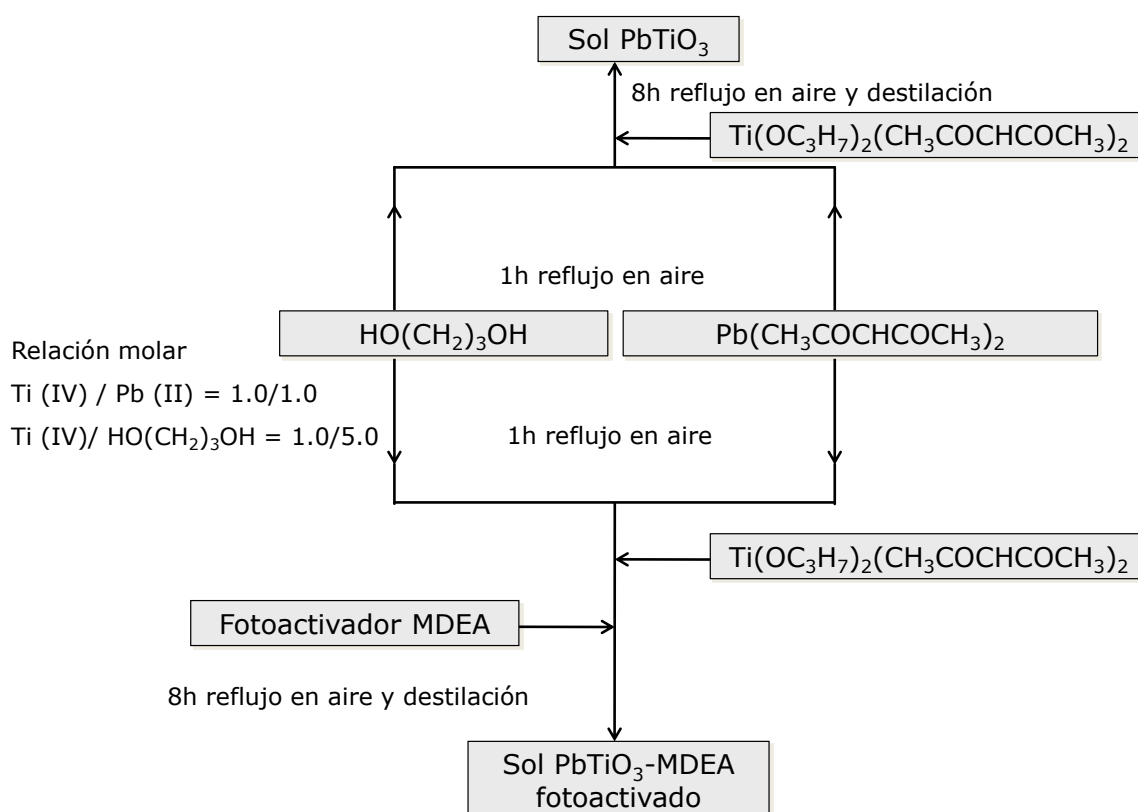
El acetato de plomo (II) trihidratado ( $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 99%) se disolvió en 1,3-propanodiol ( $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ , Aldrich, 98%) y se llevó a reflujo durante una hora en aire. Después, se añadió el bis (acetilacetonato) diisopropóxido de titanio (IV) ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ , Aldrich, 75% en peso) en una relación molar  $\text{Ti(IV)} / \text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$  de 1.0/5.0 y  $\text{Ti(IV)} / \text{Pb(II)}$  de 1.0/1.0. A continuación se añadió MDEA en una relación molar  $\text{Ti(IV)} / \text{MDEA}$  de 1.0/5.0 y la mezcla se sometió a reflujo en aire durante 8 horas. Finalmente, se destilaron los subproductos de la reacción en un volumen equivalente al 80% del 2-propanol presente en el sol.



**Figura 2.5.** Esquema de síntesis de la disolución precursora del  $\text{PbTiO}_3$  fotoactivada con MDEA sometido a reflujo junto con el resto de los reactivos.

Para el estudio de la estructura molecular de la posible especie fotosensible formada entre el sol de PT y el MDEA, se programó una síntesis en la que se intentó forzar la reacción completa entre los reactivos, utilizando para ello un tiempo muy largo de reflujo, 48 h. Así se intenta evitar la presencia de productos intermedios de reacción que dificulten la elucidación de la estructura de la nueva especie sintetizada en el sistema. El sol resultante de esta síntesis tenía una concentración y densidad  $\sim 0.75$  M y  $\sim 1.25$  g/mL, respectivamente.

Además se sintetizaron soles precursores de PT y PT fotoactivado con MDEA empleando acetilacetonato de plomo (II) ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ , Aldrich,tech.) como reactivo portador del plomo. El esquema de síntesis está reflejado en la figura 2.6, y es similar a la síntesis de PT y PT-MDEA preparados según los esquemas de síntesis de las figuras 2.3 y 2.5, sustituyendo el reactivo acetato de plomo (II) trihidratado por el acetilacetonato de plomo (II). De esta síntesis resultaron dos soles: sol de PT preparado con acetilacetonato de plomo (II), de concentración  $\sim 1.37$  M y densidad  $\sim 1.36$  g/mL, y sol de PT-MDEA preparado con acetilacetonato de plomo (II), de concentración  $\sim 0.76$  M y densidad  $\sim 1.25$  g/mL.



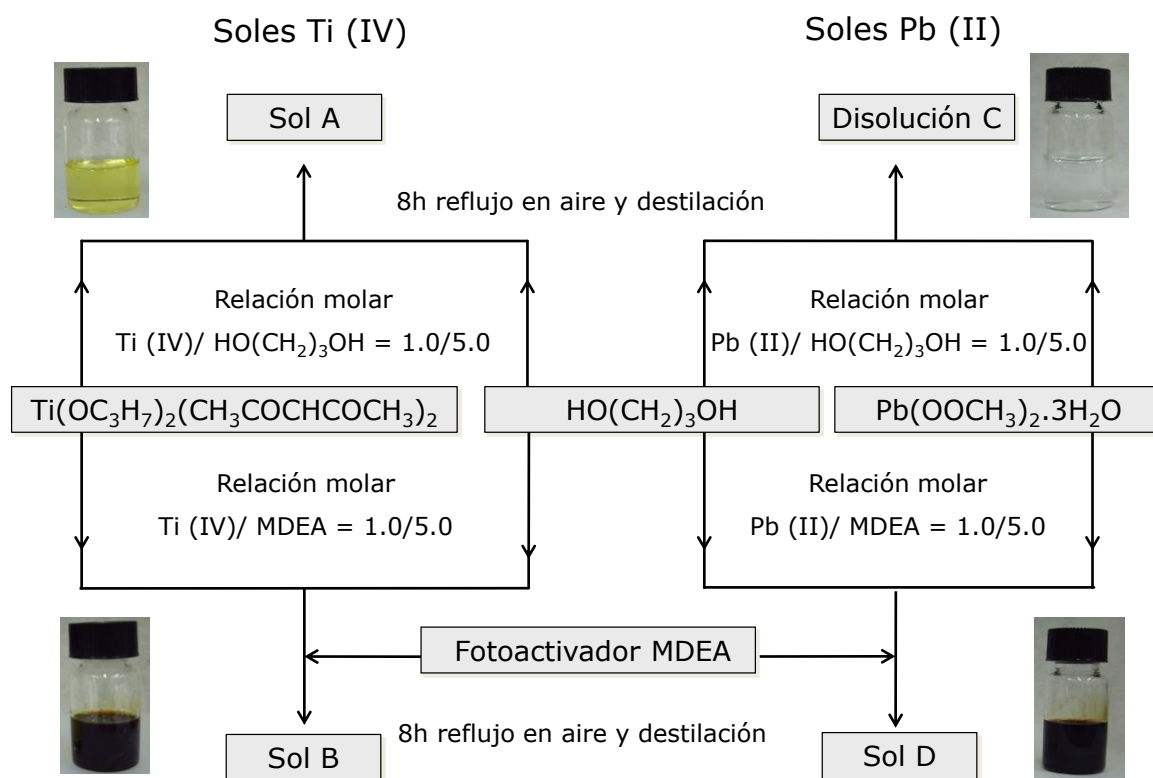
**Figura 2.6.** Esquema de síntesis de las disoluciones precursoras de  $\text{PbTiO}_3$  y  $\text{PbTiO}_3$  fotoactivada con MDEA usando como reactivo de plomo el acetilacetato de plomo (II).

### 2.1.1.3. Preparación del sol de titanio (IV) y del sol de plomo (II) e incorporación del fotoactivador

Para simplificar el estudio de determinación de las estructuras moleculares de los posibles complejos formados entre el MDEA y los centros metálicos, se prepararon y caracterizaron por separado soles que contenían los cationes  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  y  $\text{Pb}^{\text{II}}$ , tanto con el fotoactivador como sin él. Se sintetizaron por lo tanto cuatro nuevos soles mediante el esquema representado en la figura 2.7: Ti-diol (sol A), Ti-diol + MDEA (sol B), Pb-diol (disolución C) y Pb-diol + MDEA (sol D).

Los soles presentaban los siguientes valores de concentración y densidad:  $\sim 1.44 \text{ M}$  y  $\sim 1.12 \text{ g/mL}$  para el sol A,  $\sim 0.99 \text{ M}$  y  $\sim 1.11 \text{ g/mL}$  para el sol B,

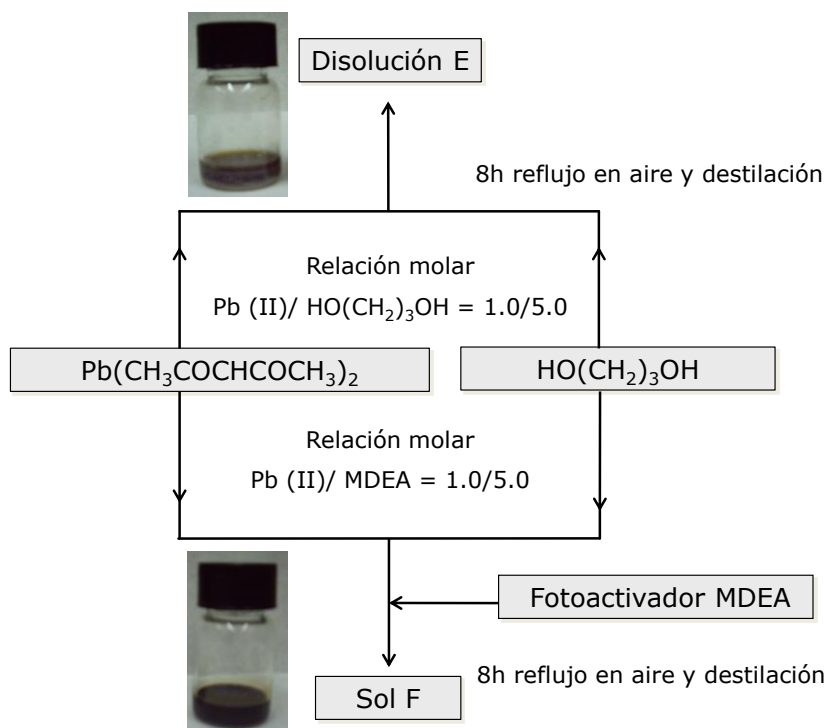
~29%Pb en peso para la disolución C (precipita a temperatura ambiente y no es posible la determinación de su densidad) y ~15%Pb en peso y ~1.28 g/mL para el sol D.



**Figura 2.7.** Esquema de síntesis de los soles Ti-diol (sol A), Ti-diol + MDEA (sol B), Pb-diol (disolución C) y Pb-diol + MDEA (sol D).

Se prepararon soles a través de esta misma estrategia de síntesis a partir del reactivo acetilacetonato de plomo (II), obteniéndose así los soles Pb-diol (disolución E) y Pb-diol + MDEA (sol F), ver la figura 2.8. La disolución E tenía una concentración de 12%Pb en peso y el sol F presentaba valores de ~0.72M y ~1.30 g/mL de concentración y densidad, respectivamente. En este caso, la disolución E también precipita a temperatura ambiente y no es posible determinar su densidad.

## 2.1. Soles precursores de titanato de plomo



**Figura 2.8.** Esquema de síntesis de los soles Pb-diol (disolución E) y Pb-diol + MDEA (sol F) preparados a partir de acetilacetonato de plomo (II).

### 2.1.2. Caracterización físico-química de los soles precursores de titanato de plomo

A continuación se describen las distintas técnicas de caracterización físico-química que se utilizaron para llevar a cabo el análisis de los soles sintetizados.

#### **2.1.2.1. Viscosidad, densidad y concentración**

La medida de la viscosidad del sol sirve para estimar el grado de polimerización del sistema y, por tanto, de cómo se han producido las reacciones de condensación-polimerización. Además, un mayor grado de viscosidad influye en la velocidad de giro de la centrífuga cuando el sol es depositado sobre un sustrato por "spin-coating" o centrifugación<sup>160</sup>. Para determinar la viscosidad se empleó un equipo Brookfield Digital Rheometer modelo HBDV-III+, esquematizado en la figura 2.9. El modelo de cono

empleado fue un CPE-41 para los soles de concentración superior a 1M tomando un volumen de muestra de 2 mL. Este cono permite medir en un rango de viscosidades entre  $39.3-982.4 \pm 1$  cP. Para los soles de concentración inferior a 1M se utilizó un cono CPE-40 tomando un volumen de 0.5 mL, lo que permitía medir viscosidades entre  $10.5-261.6 \pm 1$  cP. En ambos casos las velocidades de giro de eje estaban comprendidas entre 10 y 250 r.p.m. Las medidas se llevaron a cabo a  $\sim 20^\circ\text{C}$ .



**Figura 2.9.** Esquema del viscosímetro Brookfield Digital Rheometer modelo HBDV-III+.

El funcionamiento del viscosímetro se basa en la introducción de un líquido entre una pieza con forma de cono y un soporte horizontal de forma que se mide la resistencia del líquido a fluir cuando el cono rota inmerso en él. Se midió la viscosidad de los siguientes soles: PT, PT fotoactivado con MDEA cuando éste se ha incorporado al sistema mediante reflujo, PT preparado a partir de acetilacetato de plomo (II) y PT fotoactivado con MDEA preparado a partir de acetilacetato de plomo (II).

La densidad de los soles se midió con picnómetros Pobel de 10 mL de capacidad y sus concentraciones se determinaron mediante gravimetría. Las concentraciones obtenidas se calcularon según el número equivalente de moles de  $\text{PbTiO}_3$  por litro de sol en todos los casos, excepto para los soles obtenidos a partir de acetato de plomo (II) trihidratado (C y D) y la disolución E (reactivo acetilacetato de plomo (II) en el disolvente 1,3-propanodiol) en cuyo caso están expresadas en porcentaje de plomo en peso

(%Pb), ya que el acetato de plomo (II) trihidratado y el acetilacetonato de plomo (II) no son solubles en 1,3-propanodiol a temperatura ambiente.

### 2.1.2.2. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis)

Dentro del espectro electromagnético, la región UV-vis abarca 190-800 nm. Cuando se irradia una molécula con un haz de energía comprendida en este rango de longitudes de onda se produce una excitación electrónica <sup>161</sup>, es decir, la molécula absorbe energía que se disipa en una transición desde un término fundamental a uno excitado consecuencia del cambio de energía que se produce en la molécula cuando un electrón de valencia salta desde el orbital ocupado de mayor energía, HOMO, al orbital molecular vacío de menor energía, LUMO. La variación energética asociada a esta transición proporciona información sobre la estructura de la molécula y es determinante de ciertas propiedades como el color.

Esta técnica se basa en la ley de Beer, según la cual la cantidad de radiación absorbida (A) está relacionada con la concentración mediante la siguiente expresión:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

siendo  $\varepsilon$  el coeficiente de absortividad molar, b el paso óptico de la cubeta y C la concentración.

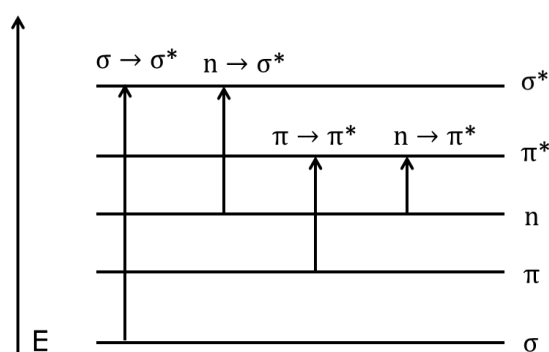
Cada compuesto tiene un valor de  $\varepsilon$  específico que es función también del disolvente de trabajo, de modo que si el soluto presenta algún tipo de interacción con el disolvente el espectro cambiaría. Además, esta ley es aditiva siempre que no existan interacciones entre las especies presentes en una disolución. Esta aditividad supone que si en el sol existe una mezcla de compuestos que absorben luz UV, la absorbancia total del sol será la suma de las absorbancias individuales de cada absorbente presente en el mismo. Hay desviaciones de esta ley si la masa molecular del soluto que se mide es muy alta, incluso a concentraciones tan bajas como  $10^{-6}$  M. La concentración de la disolución también es un factor importante ya que por encima de



concentraciones de 0.01 M habrá pérdida de la linealidad entre absorbancia y concentración. Esto se debe a que a elevadas concentraciones, las moléculas se acercan entre sí produciéndose interacciones entre ellas, lo que provoca cambios en los niveles de energía, y por tanto variaciones en los espectros. El máximo de absorción de un compuesto aparece a una longitud de onda característica puesto que según la estructura del mismo la transición HOMO-LUMO implicará una cantidad de energía determinada.

Existen distintos tipo de transiciones en la región UV-vis:

- a) Transiciones  $n \rightarrow \sigma$ ,  $n \rightarrow \pi$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ : todos los compuestos orgánicos absorben, pero no todos son útiles para fines cualitativos o cuantitativos. El estudio se restringe a los grupos cromóforos, que son grupos que tienen electrones con energía de excitación relativamente baja. Las transiciones moleculares existentes son:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  y aromático  $\pi \rightarrow$  aromático  $\pi^*$ , todas ellas representadas en la figura 2.10.



**Figura 2.10.** Esquema de las posibles transiciones electrónicas en moléculas orgánicas.

Las transiciones  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  implican energía relativamente alta, con frecuencia en la zona de UV vacío. Se llama así porque también absorbe oxígeno del aire y si los fotómetros empezaran a medir a longitudes de onda inferiores a 180-190 nm habría que efectuar vacío. Es por esto que los equipos comienzan a medir por encima de 190 nm.

Las transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$  son típicas de compuestos saturados que contienen heteroátomos (N, O, S...) con electrones no enlazantes.

Las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  implican grupos cromóforos con dobles enlaces, moléculas aromáticas, ciclos sencillos o fusionados y moléculas con heteroátomos y dobles enlaces del tipo C=O, COOH o CN. La conjugación de cromóforos produce desplazamiento batocrómico (a mayores  $\lambda$ , hacia el rojo), puesto que se rebaja la energía de los orbitales  $\pi^*$  y al disminuir  $\Delta E$ , aumenta la longitud de onda correspondiente a la transición. Por ejemplo, los grupos acetilacetato presentan bandas de absorción en UV-vis como consecuencia de transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  a valores de longitud de onda próximos a 265 nm.

- b) Transiciones d-d y f-f: tienen lugar en especies con elementos que poseen electrones en orbitales d y f, respectivamente.

Los espectros de las especies con elementos de los bloques d y f están muy influenciados por el tipo de ligando puesto que se perturban los niveles de energía. Este tipo de transiciones son poco intensas puesto que son prohibidas por las reglas de selección.

- c) Transiciones por transferencia de carga: se producen en especies con metales de transición (complejos, oxoaniones...), tiene lugar una reacción de oxidación-reducción a nivel interno como consecuencia de transiciones que implican a metales y ligandos.

Es un tipo de absorción que presentan aquellas especies metálicas en las cuales coexisten elementos con comportamiento de dador y de aceptor de electrones. La absorción de la radiación implica la transferencia de un electrón del dador hasta un orbital del aceptor. Suelen presentar intensidades muy altas ( $\epsilon \sim 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), debido a que estas transiciones están permitidas por las reglas de selección.

Para llevar a cabo una medida de absorción UV-vis se hace incidir un haz de luz sobre una cubeta de caras planas y transparentes a la radiación que contiene la muestra. La muestra absorbe parte de la radiación mientras que el resto de ella atraviesa la cubeta y se recoge en un detector. La diferencia entre la radiación incidente y la recogida en el detector es la radiación que ha absorbido la muestra.

Normalmente se utiliza un blanco para no considerar la cantidad de energía que pueda ser absorbida por la cubeta y el disolvente, aunque el error cometido por la absorción de radiación que pueda experimentar la cubeta es muy pequeño.

Las cubetas que se emplearon fueron de dos tipos: cubetas cuadradas de cuarzo de 1 cm de paso óptico y cubetas rectangulares de 1 mm de paso óptico. De esta forma se consiguió ajustar la concentración de la disolución a un rango en el que el aparato pudiera medir. El equipo usa una lámpara de deuterio para emitir en el rango de UV y cambia a otra lámpara de tungsteno cuando emite en el rango visible del espectro electromagnético.

**Tabla 2.1.** Diluciones de las diferentes muestras para su medida de absorción UV-vis.

Espectrofotómetro HP8452A Diode Array				Espectrofotómetro Biochrom Libra S35		
Muestra		Concentración final	Diluyente	Muestra	Concentración final/ dilución	Diluyente
Fotoactivador EDA		$10^{-6}$ M	1,3-propanodiol	Sol PT-MDEA	$10^{-5}$ M	Agua ultrapura
Fotoactivador DEA		$10^{-6}$ M	1,3-propanodiol	Sol PT (acetilacetato)	$10^{-5}$ M	Agua ultrapura
Fotoactivador MDEA		$10^{-6}$ M	1,3-propanodiol	Sol PT-MDEA (acetilacetato)	$10^{-5}$ M	Agua ultrapura
Fotoactivador PPA		$10^{-6}$ M	1,3-propanodiol	Fotoactivador MDEA	$10^{-4}$ M	Etol
Sol PT		$10^{-6}$ M	1,3-propanodiol	Sol A	$10^{-5}$ M	Agua ultrapura
Sol PT-MDEA	1.0/0.5	$10^{-6}$ M	1,3-propanodiol	Sol B	$10^{-5}$ M	Agua ultrapura
	1.0/1.0	$10^{-6}$ M	1,3-propanodiol	Disolución C	$10^{-4}$ %Pb en peso	Agua ultrapura
	1.0/2.0	$10^{-6}$ M	1,3-propanodiol	Sol D	$10^{-4}$ %Pb en peso	Agua ultrapura
	1.0/5.0	$10^{-6}$ M	1,3-propanodiol	Disolución E	$10^{-4}$ %Pb en peso	Agua ultrapura
Sol PT-PPA	1.0/0.5	$10^{-6}$ M	1,3-propanodiol	Sol F	$10^{-5}$ M	Agua ultrapura
	1.0/1.0	$10^{-6}$ M	1,3-propanodiol			
	1.0/2.0	$10^{-6}$ M	1,3-propanodiol			
	1.0/5.0	$10^{-6}$ M	1,3-propanodiol			

Las medidas UV-vis de los fotoactivadores y de los soles PT, PT-MDEA y PT-PPA en distintas relaciones molares fueron hechas en un espectrofotómetro HP 8452A Diode Array, mientras que los soles de PT-MDEA cuando el fotoactivador se incorpora mediante reflujo, PT y PT-MDEA preparados con el reactivo acetilacetato de plomo (II), A, B, C, D, E, F y el fotoactivador MDEA se midieron en un espectrofotómetro Biochrom Libra S35. Las diluciones y los disolventes en que las muestras fueron medidas y los equipos utilizados en cada caso están reflejados en la tabla 2.1.

### 2.1.2.3. Espectroscopía infrarroja (IR)

La región IR del espectro electromagnético abarca  $12800\text{-}10\text{ cm}^{-1}$  y se divide en tres zonas: IR cercano ( $12800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ), IR medio ( $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ) e IR lejano ( $200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ), denominadas así según su proximidad respecto a la región visible del espectro. El IR medio es la región normalmente utilizada experimentalmente en determinación estructural.

Cuando la radiación IR incide sobre la materia pueden provocarse transiciones entre los niveles vibracionales, además pueden verse implicados niveles rotacionales, de menor energía. La técnica IR permite determinar energías de disociación, constantes de fuerza de los enlaces y distancias internucleares, se utiliza como herramienta para la determinación estructural y además resulta muy útil en el seguimiento de la evolución de una síntesis.

La base de la espectroscopía infrarroja es la vibración de los enlaces de las moléculas cuando éstas son sometidas a una radiación de una frecuencia en el rango del infrarrojo <sup>162</sup>. Los espectros de infrarrojo se deben a la interacción de la radiación con las vibraciones de los enlaces midiéndose la energía vibracional de la molécula. Esa energía vibracional está cuantizada de modo que las transiciones entre los estados vibracionales en los que se encuentra la molécula aparecen a longitudes de onda definidas, que son características de los grupos funcionales presentes en dicha molécula (frecuencias de grupo). La frecuencia de vibración es la siguiente:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_a}}$$

donde  $\nu$  es la frecuencia del enlace,  $k$  es la constante de fuerza de enlace y  $m_a$  es la masa reducida.

La radiación IR no altera los niveles electrónicos, de modo que las moléculas que componen la muestra irradiada se encuentran con una alta probabilidad en el estado fundamental. Para que una molécula absorba radiación IR debe producirse un cambio en el momento dipolar de la molécula durante el movimiento vibracional.

Los movimientos de vibración de las moléculas pueden ser muy diversos, por lo que se distinguen vibraciones de diferentes tipos, principalmente tensiones ( $\nu$ ), que implican la modificación de la distancia interatómica a lo largo de los ejes de los enlaces, y flexiones ( $\delta$ ), donde el ángulo entre dos enlaces cambia <sup>163</sup>.

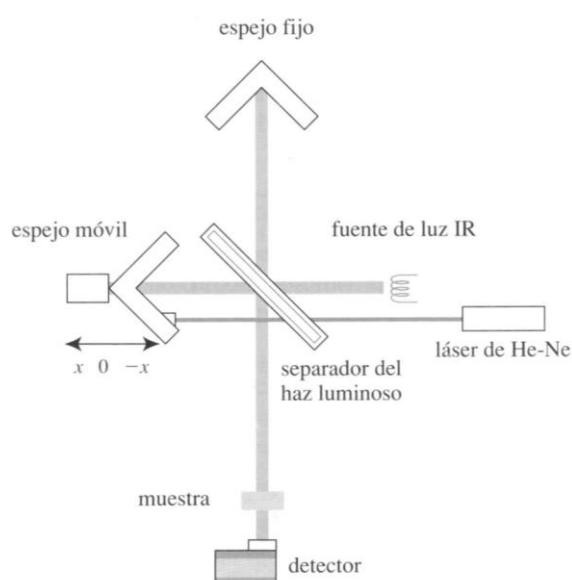
En la resolución de un espectro IR es importante tener claro que:

- 1) Las moléculas presentan frecuencias de grupo características.
- 2) El espectro de absorción infrarroja de un determinado compuesto es único.
- 3) El espectro IR de una mezcla es la suma de los espectros de los componentes de la mezcla por separado.
- 4) La intensidad de una banda de absorción de una muestra está relacionada de forma directamente proporcional con su concentración.

En la figura 2.11 se representa el esquema de un equipo de espectrofotometría IR con transformada de Fourier (FT-IR). En este tipo de dispositivos, la luz va desde una fuente incandescente hasta un separador del haz colocado a 45°. Parte de la luz atraviesa el separador y es reflejada con un ángulo de 90° sobre un espejo fijo, mientras que la luz transmitida incide sobre un espejo que se mueve a velocidad constante. Los rayos vuelven de los espejos y se recombinan en el separador, de forma que los rayos del

## 2.1. Soles precursores de titanato de plomo

espejo móvil han recorrido diferente distancia que los rayos del espejo fijo y se combinan para crear un modelo de interferencia denominado interferograma. El interferograma está en escala de tiempo pero con una transformada de Fourier se convierte a escala de frecuencia, lo que permite ver la intensidad de absorción como una función de la frecuencia. A partir de los datos recogidos, la medida puede expresarse en términos de absorbancia (luz absorbida) o transmitancia (luz transmitida), en función de la frecuencia de luz incidente. Básicamente, se distinguen dos zonas en la región del IR medio; aquella en la que aparecen las frecuencias de grupo y que es similar en compuestos con los mismos grupos funcionales ( $4000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ ) y la zona denominada como "huella dactilar", específica para cada compuesto y que, por tanto, lo identifica ( $1400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 2.11.** Esquema de un espectrofotómetro de IR con transformada de Fourier.

Todas las muestras fueron medidas en estado líquido. Los soles de PT, PT-MDEA, PT-PPA en distintas relaciones molares y los fotoactivadores por separado fueron medidos en un equipo Nicolet AVATAR 360FT-IR con un accesorio de reflectancia. Los soles de PT-MDEA cuando el fotoactivador se incorpora mediante reflujo, y de PT y PT-MDEA preparados a partir de acetilacetato de plomo (II), así como los soles A, B, C, D, E, F y los destilados de las síntesis se midieron en un equipo Nicolet 20SXC. En todos

los casos se realizaron barridos comprendidos entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . La muestra PT-MDEA forzando reflujo hasta 48h se midió en estado sólido, finamente pulverizada con KBr y prensada en forma de pastilla, en un equipo Bruker 66v/S, en un barrido entre 4000-250  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **2.1.2.4. Resonancia magnética nuclear (RMN): $^1\text{H}$ -RMN y $^{13}\text{C}$ -RMN**

La técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) fue desarrollada a finales de los años cuarenta con el objeto de estudiar los núcleos atómicos. En poco tiempo, se descubrió su aplicabilidad para la determinación estructural de compuestos orgánicos. El fundamento de esta técnica se basa en las propiedades magnéticas de los núcleos de los átomos <sup>164</sup>. Es necesario que el núcleo del átomo presente un momento magnético no nulo, es decir, núcleos atómicos con número impar de protones o neutrones (o de ambos), como por ejemplo los núcleos de los isótopos  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos puesto que, al igual que los electrones, poseen espín nuclear ya que los núcleos poseen carga positiva y movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como imanes. En ausencia de campo magnético los espines están orientados al azar, sin embargo, en presencia de un campo magnético, la interacción entre el momento magnético del núcleo y el campo magnético externo origina un diagrama de niveles de energía de los núcleos. Los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía (estado de espín  $\alpha$ ), mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección contraria al campo, en un estado de energía mayor (estado de espín  $\beta$ ). La diferencia entre los niveles energéticos de ambos estados depende proporcionalmente de la fuerza del campo magnético aplicado  $H_0$ . De este modo se posibilita la transición entre estos niveles de energía por absorción de energía en la región de la radiofrecuencia ( $10^6$ - $10^8$  Hz). Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten una señal cuya frecuencia depende de la diferencia de energía entre los niveles  $\alpha$  y  $\beta$ . El espectrómetro detecta esta señal y las registra como una gráfica de frecuencias frente a la intensidad, el espectro RMN. La siguiente ecuación muestra la dependencia entre la frecuencia de la señal y la fuerza del campo magnético aplicado  $H_0$ :

$$\Delta E = h\nu = h \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

donde  $\gamma$  es el radio giromagnético, característico de cada núcleo.

Cuando un núcleo está sometido a una combinación de campo magnético y radiación electromagnética adecuada para cambiar su espín se dice que está en resonancia, de ahí el nombre de la técnica resonancia magnética nuclear, RMN.

Los átomos que constituyen las moléculas orgánicas no están aislados, sino rodeados por electrones que los apantallan parcialmente del campo magnético externo. Los electrones circulan próximos al núcleo, generando un pequeño campo magnético inducido que se opone al campo externo aplicado. El resultado es que el campo magnético en el núcleo es más débil que el campo externo y se dice que el núcleo está apantallado. Los átomos de hidrógeno y de carbono están apantallados de manera desigual según el entorno químico, de esta forma pueden identificarse núcleos de hidrógeno y de carbono concretos, según el desplazamiento químico que presenten. La medida de los desplazamientos químicos se expresa con un valor relativo obtenido a través de la medida de la diferencia entre la intensidad del campo necesario para la resonancia de los átomos de la muestra y los átomos de la referencia. El desplazamiento químico se mide en partes por millón (ppm) y es un valor que no depende del campo al que se opere ni de la frecuencia del espectrómetro. Hay átomos con entornos químicos idénticos que poseen igual apantallamiento y el mismo desplazamiento químico, se dice que dichos átomos son equivalentes.

En el caso de la resonancia  $^1\text{H}$ -RMN, el área del pico es proporcional al número de protones que originan esa señal, éstos se pueden calcular mediante la integración de los picos. Cuando dos tipos diferentes de protones están muy próximos para que sus campos magnéticos interactúen se produce un desdoblamiento o aumento de la multiplicidad de los picos y se dice que ambos protones están acoplados. En general, la multiplicidad de un



pico vienen dada por la regla N+1, según la cual si un protón está acoplado con N protones equivalentes, su señal se desdobra en N+1 picos. Además, las áreas relativas del multiplete son simétricas en torno al punto medio de la banda y vienen dadas por los coeficientes del desarrollo del binomio  $(1+x)^n$  <sup>163</sup>. La distancia entre los picos de un multiplete se denomina constante de acoplamiento, J. La constante de acoplamiento es la misma para los protones acoplados entre sí puesto que tienen que tener los mismos efectos uno sobre otro.

En cambio, en el caso de la resonancia <sup>13</sup>C-RMN las áreas de los picos no son necesariamente proporcionales al número de carbonos que las han generado. En este caso, la menor abundancia relativa de isótopos <sup>13</sup>C dificulta el acoplamiento espín-espín entre núcleos de carbono pero sí es posible el desacoplamiento carbono-protón, que normalmente se elimina para simplificar el espectro, por lo que cada tipo de carbono origina una única señal.

A partir del espectro de RMN puede determinarse la estructura de una molécula gracias a que:

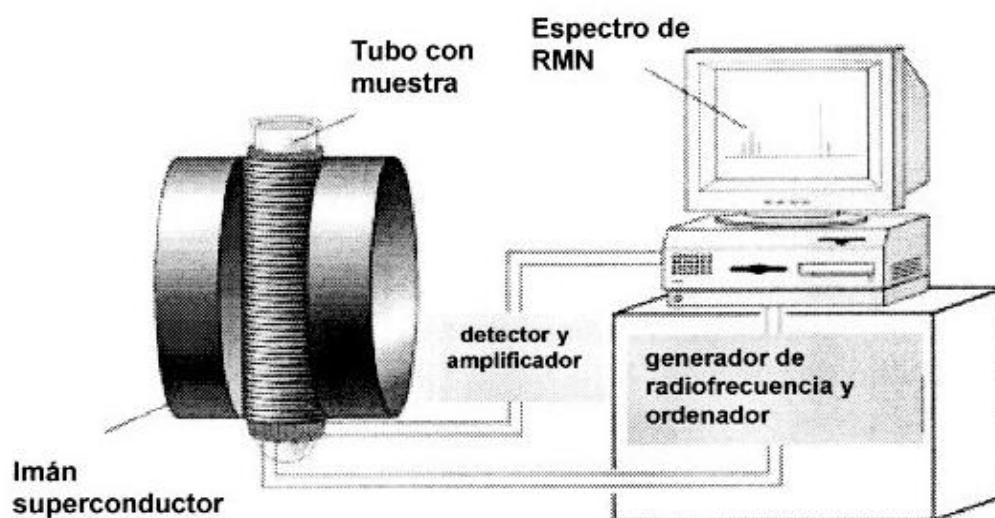
- 1) El desplazamiento químico, que es la diferencia entre las señales de resonancia de un núcleo determinado con respecto a otro utilizado de referencia, informa sobre el entorno químico de un protón o átomo de carbono. El desplazamiento sugiere qué tipo de grupo funcional contiene un núcleo determinado, permitiendo por lo tanto su identificación.
- 2) El número de señales de RMN corresponde al número de clases diferentes de protones o átomos de carbono que hay en la molécula.
- 3) Los núcleos de átomos equivalentes no interaccionan entre sí.
- 4) Los acoplamientos disminuyen con la separación de los núcleos y las interacciones sólo son detectables para núcleos de los átomos adyacentes. La constante de acoplamiento es independiente del campo aplicado.

## 2.1. Soles precursores de titanato de plomo

Normalmente, las medidas se llevan a cabo sobre una pequeña cantidad de muestra disuelta en un diluyente con átomos marcados que sirven de referencia y se colocan en un espectrómetro donde la muestra es sometida a un campo magnético. Un espectrómetro de RMN consta de cuatro partes diferenciadas:

- 1) Un imán con un controlador que origina un campo magnético.
- 2) Un transmisor de radiofrecuencias.
- 3) Un detector que mide la absorción de energía por parte de la muestra.
- 4) Un ordenador y registrador que recoge la intensidad de energía respecto al tiempo y convierte los datos a intensidad respecto a frecuencia (transformada de Fourier, FT-RMN).

La figura 2.12 muestra el esquema de un equipo de medidas de resonancia magnética nuclear.



**Figura 2.12.** Representación esquemática de los principales componentes de un equipo para medidas de resonancia magnética nuclear.

Con esta técnica se han medido los soles A, B, C, D, E y F, todos en estado líquido. Se utilizó un equipo Bruker Avance 400, de 400 MHz, utilizando un

programa de pulsos zg30 y un tiempo de espera entre pulsos ( $D_0$ ) de 1s. La referencia empleada es el propio disolvente. Para  $^1\text{H}$ -RMN el número de acumulaciones fue de 64 y en el caso de  $^{13}\text{C}$ -RMN, los espectros se registraron con un número de barridos mucho mayor, una media de 25000. El disolvente empleado fue cloroformo deuterado para todas las muestras, excepto para los soles C, D, E y F, que al ser insolubles en cloroformo se midieron en dimetilsulfóxido (DMSO).

#### **2.1.2.5. Análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD)**

El análisis térmico es el estudio de las transformaciones que ocurren cuando un compuesto es sometido a un calentamiento o enfriamiento controlado <sup>165</sup>. Dichas transformaciones pueden ser de naturaleza física, como los procesos de fusión, vaporización o sublimación, o de naturaleza química, como la oxidación, reducción, descomposición, deshidratación o isomerización.

En los equipos combinados, el análisis termogravimétrico (ATG) y el análisis térmico diferencial (ATD) se llevan a cabo de forma simultánea sobre una misma muestra. Los soles de PT, PT-MDEA y PT-PPA se midieron tanto en atmósfera dinámica de oxígeno como de aire mientras que el resto de muestras solamente en oxígeno, con un flujo de 100 mL/min en todos los casos. Se llevaron a cabo calentamientos entre 20 y 800°C con rampas de 10°C/min y enfriamientos entre 800 y 100°C a las mismas velocidades en crisoles de alúmina. Previamente, las muestras fueron secadas en estufa a 100°C hasta su completo secado y fueron pulverizadas para conseguir un tamaño de partícula homogéneo. Se usó un equipo Seiko TG/DTA 320U para las medidas tanto de ATG como de ATD.

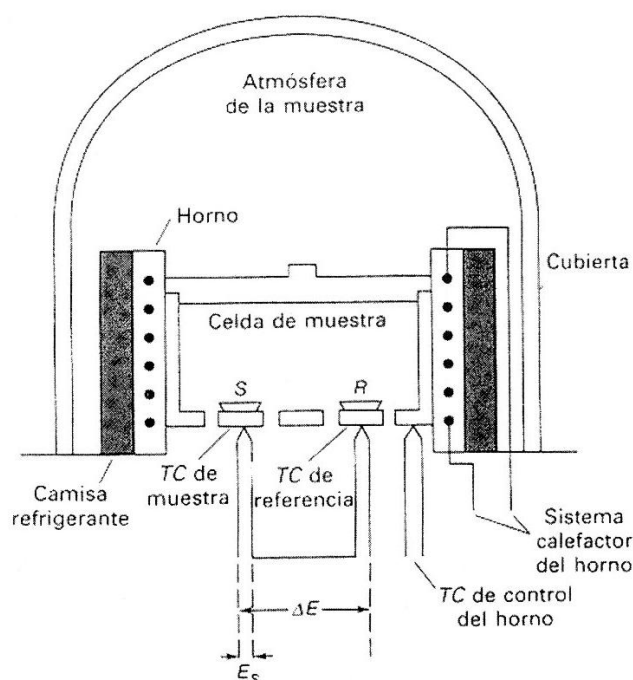
Con estas técnicas, los factores que más afectan a la medida son la velocidad de calentamiento, la atmósfera de trabajo, la cantidad de muestra, el tamaño de las partículas que constituyen la muestra, la geometría del crisol y del horno y el tipo de crisol. Estos parámetros deben estar bien definidos y

controlados si se pretende llevar a cabo un adecuado análisis de los resultados obtenidos con estas técnicas.

En un análisis termogravimétrico se registra la masa de una muestra en una atmósfera controlada en función de la temperatura o, si el estudio es cinético, en función del tiempo. El ATG proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de masa asociado a procesos que suceden como consecuencia del calentamiento, como pueden ser una deshidratación o una descomposición. Las curvas termogravimétricas o termogramas son características de cada material, debido a la secuencia única de transformaciones que sufre en intervalos determinados de temperatura. La velocidad con la que transcurren dichas transformaciones también depende de la estructura del propio material. Es por esto que los datos que proporciona el ATG pueden utilizarse para caracterizar materiales. La instrumentación consta de una balanza analítica, normalmente aislada térmicamente del horno, un horno en el que se puede llevar a cabo una purga para proporcionar atmósfera inerte o introducir un gas determinado, y un ordenador para el control del instrumento y la integración y visualización de datos. Las muestras se colocan en un crisol que se introduce en el horno sobre un soporte de cuarzo unido a la balanza. La naturaleza del crisol depende fundamentalmente de la temperatura alcanzada y del tipo de muestra analizada para evitar que pueda tener lugar reacción alguna. La temperatura registrada en el termograma es aquella que detecta un termopar colocado lo más cerca posible de la propia muestra.

Por otra parte, el ATD mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y la muestra de referencia se someten a un programa de temperatura controlado. Cualquier proceso térmico que experimente la muestra resulta en una liberación o absorción de energía con la correspondiente desviación de su temperatura en relación con la de referencia. Una representación de la diferencia de temperatura,  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_{\text{referencia}} - T_{\text{muestra}}$ ), en función de la temperatura programada,  $T$ , indica si la transición es exotérmica o endotérmica.

La figura 2.13 representa de forma esquemática el funcionamiento de un instrumento ATD <sup>163</sup>.



**Figura 2.13.** Representación esquemática de un instrumento de ATD.

Se introducen los crisoles de la muestra y la referencia en un horno. El horno aplica un aumento lineal de temperatura a velocidad constante sobre ambos crisoles, y esta temperatura se registra como la abscisa del termograma. La salida a través de los termopares de la muestra y de la referencia  $\Delta E$  se amplifica y se convierte en la diferencia de temperatura  $\Delta T$ , que se registra como ordenada del termograma. El rango de temperaturas de trabajo abarca desde  $-190^{\circ}\text{C}$  hasta  $1600^{\circ}\text{C}$ . A pesar de que el área del pico que aparece registrado es proporcional al calor de reacción y a la masa de la muestra, es inversamente proporcional a la difusividad térmica de la muestra, la cual es función del tamaño y compacidad de las partículas que la forman. Esta relación inversa no permite que el área de los picos proporcione medidas calorimétricas directas.

#### 2.1.2.6. Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de alta energía o por transiciones de

los electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. Se corresponden con la región del espectro electromagnético comprendida entre  $10^{-5}$ - $100\text{\AA}$ , aunque la longitud de onda que se utiliza habitualmente está en el rango de  $0.1$ - $25\text{\AA}$ .

Cuando los rayos X atraviesan un cristal tienen lugar interferencias, tanto constructivas como destructivas, entre los haces dispersados. La difracción consiste en una dispersión coherente, sin cambio en la longitud de onda, en ciertas direcciones definidas por la ley de Bragg <sup>166</sup>:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

donde  $n$  es el orden de difracción,  $d$  es la normal entre los planos del cristal y  $\theta$  es el ángulo que forma la radiación incidente con el plano.

Los datos más importantes de un difractograma son la posición de los picos y su intensidad. La combinación de la ley de Bragg con la ecuación que relaciona el espaciado de los planos con los parámetros de la celda unidad predice a qué ángulos difractará un plano  $hkl$  concreto a una longitud de onda particular para un sistema cristalino determinado.

Así, las direcciones a las que difracta un cristal dependen del tamaño y forma del sistema cristalino. Para una perovskita con estructura tetragonal la ecuación será:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[ \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{b^2} \right]$$

Una fase cristalina produce siempre un patrón de difracción característico. Por eso, a partir de un difractograma se puede determinar qué fase cristalina tiene un material. Por otra parte, la intensidad de los picos es máxima en la dirección del haz incidente y para el ángulo de Bragg exacto y mínima en la dirección perpendicular y desviaciones del ángulo de Bragg. Las intensidades de los picos están relacionadas con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red cristalina.

El perfil de los picos también es importante, la anchura y forma de los picos son el resultado de una combinación de factores instrumentales, como un haz no lo suficientemente monocromático, divergencia del haz, anchura de las ventanas, etc., y de la microestructura de la lámina. Fundamentalmente, la anchura de un pico está determinada por el tamaño del cristal y las tensiones a las que está sometido.

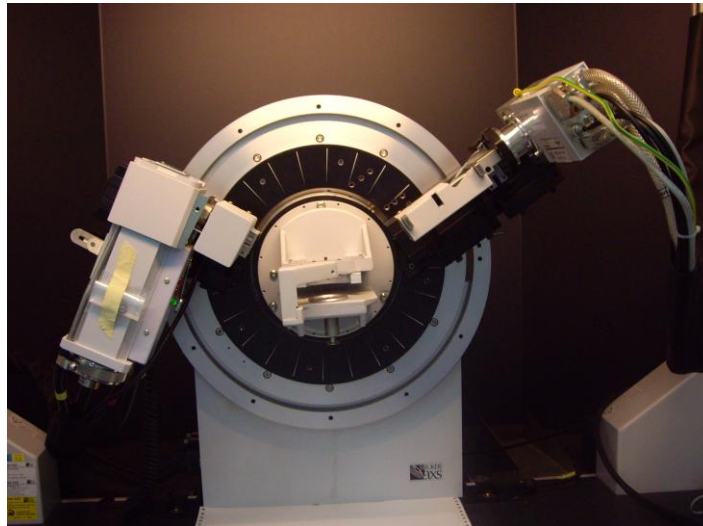
Por último, la orientación preferente o textura en un difractograma es un factor a tener en cuenta. Cada grano en un policristal tiene una orientación cristalográfica distinta que la de sus vecinos. Considerando el cristal en su totalidad, las orientaciones de los granos pueden estar distribuidas aleatoriamente o agrupadas en mayor o menor grado, según una orientación determinada. La orientación preferente influye sobre las intensidades de los picos y es muy habitual en películas semiconductoras. Por ejemplo, en láminas, la mayoría de los granos están orientados en la dirección del plano paralelo a la superficie de la lámina.

Se analizaron por DRX los polvos obtenidos tras el tratamiento térmico de los geles a una temperatura de 700°C. Las muestras se midieron en un difractómetro automático de polvo Bruker D8 Advance con ánodo de Cu ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418\text{\AA}$ ) usando una geometría de Bragg-Brentano de haces convergentes. Este tipo de geometría mantiene una relación constante entre los ángulos de incidencia ( $\theta$ ) y detección ( $2\theta$ ), y se detectan solamente las difracciones debidas a las familias de planos paralelos a la superficie de la muestra. Las medidas se llevaron a cabo aplicando un haz con una intensidad de 25 mA y un voltaje de 40kV. Se utilizaron rendijas fijas y tipo soller, una clase de rendija que consta de un conjunto de laminillas de un material metálico de alto coeficiente de absorción de rayos X paralelas y muy juntas entre sí, perpendiculares al plano del difractómetro, que definen una misma posición en  $2\theta$  y que dejan pasar los haces paralelos difractados por la muestra y reducen por tanto su divergencia. El uso de este tipo de rendija mejora la relación señal-ruido, evitan el ensanchamiento de los picos y reduce su intensidad. El filtro utilizado en el equipo es de níquel y el detector es del tipo sol-X. Una imagen del equipo con el que se llevaron a

## 2.1. Soles precursores de titanato de plomo

---

cabo las medidas se muestra en la figura 2.14. Se realizó un barrido entre  $20-50^\circ$  con un paso de  $0.05^\circ$  y un tiempo de paso de 3s. De esta forma, se llevó a cabo un estudio de las distintas fases cristalinas que están presentes en el sistema a una determinada temperatura.



**Figura 2.14.** Imagen del difractómetro Bruker D8 Advance basado en una geometría de Bragg-Brentano de haces convergentes.



## 2.2. Láminas de titanato de plomo

En este apartado se describe el proceso de fabricación de las láminas ferroeléctricas a partir de los soles precursores y las técnicas utilizadas para la caracterización de las mismas.

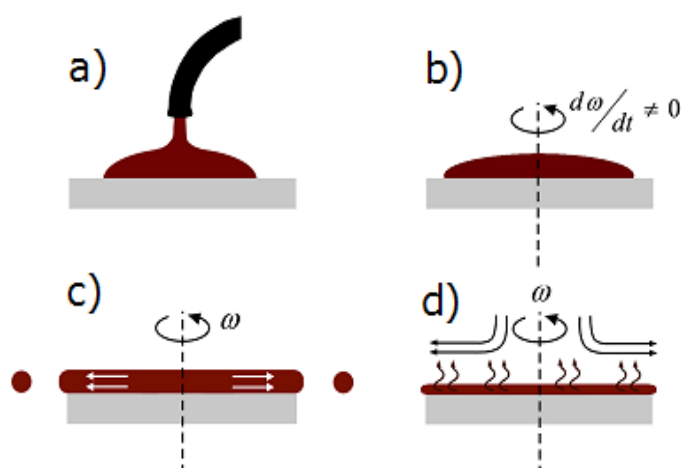
### 2.2.1. Preparación de las láminas delgadas ferroeléctricas de titanato de plomo

#### **2.2.1.1. Depósito de los soles sobre substratos**

Los soles se depositaron sobre substratos de silicio (100) recubiertos de Pt que actúa como electrodo inferior, compatibles con la tecnología del silicio. Las obleas de silicio (100) de 100 mm de diámetro y 0.5 mm de grosor fueron suministradas por la compañía Radiant Technology. Una capa de  $\text{SiO}_2$  aparece espontáneamente sobre la superficie por oxidación del silicio al aire. El recubrimiento de Pt, con un espesor de  $\sim 150\text{nm}$ , se llevó a cabo por pulverización catódica en el Departamento de Sensores del Centro de Tecnologías Físicas Torres Quevedo del CSIC. Previamente y con el fin de evitar fenómenos de difusión del Pt y de otros elementos, así como para favorecer la adherencia de la capa de Pt se depositó sobre el silicio una capa de  $\text{TiO}_2$  con  $\sim 50\text{nm}$  de espesor, también por pulverización catódica. Para el depósito de las láminas se emplearon trozos de substratos de  $\sim 20 \times 20\text{ mm}^2$  que se lavaron en un baño de ultrasonidos Selecta según el siguiente procedimiento: 5 minutos en tricloroetileno ( $\text{Cl}_2\text{CClCH}_3$ , Panreac, estabilizado en etanol), 4 minutos en acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , Panreac) y 3 minutos en 2-propanol ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ , Panreac). Los restos de disolvente que pudieran permanecer en la superficie del substrato se eliminaron con un flujo de nitrógeno.

Los depósitos de láminas se realizaron en una sala limpia de clase 10.000, que en la zona de depósito llega a ser 100. Esta incluye una unidad de flujo laminar Telstar modelo CAM 1300 V, una unidad de impulsión de aire estéril

Telstar modelo FFU, una placa calefactora IKA RCT basic con un controlador de temperatura IKA ETS-D4 fuzzy y un "spinner" Set TP6000. La técnica de depósito empleada fue el recubrimiento por rotación o "spin-coating". Se depositan unas gotas de la disolución sobre un sustrato determinado y éste se hace girar de modo que la fuerza centrífuga reparte la disolución uniformemente por toda la superficie del sustrato mientras que el exceso de disolvente es expulsado hacia fuera. El proceso consiste en cuatro etapas, plasmadas en la figura 2.15: (a) depósito, (b) extensión de la disolución sobre el sustrato ("spin-up"), (c) eliminación del exceso de líquido ("spin-off"), y (d) evaporación del disolvente.



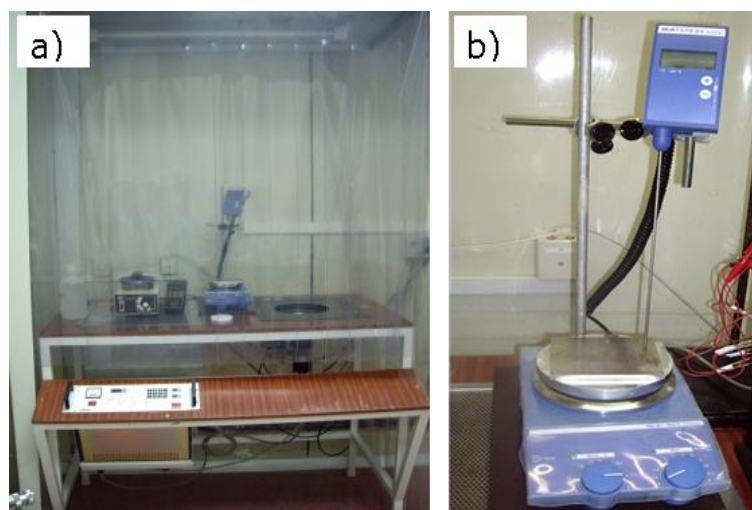
**Figura 2.15.** Esquema de las cuatro etapas generales en el procedimiento de "spin-coating", a) depósito, b) extensión de la disolución sobre el sustrato ("spin-up"), c) eliminación del exceso de líquido ("spin-off"), y d) evaporación del disolvente.

En la primera etapa se añade un exceso de disolución en el sustrato. En la segunda, el líquido se extiende hacia fuera por acción de la fuerza centrífuga y el exceso de líquido sale del sustrato. Esta etapa suele solapar con la tercera etapa, en la que el disolvente se evapora parcialmente de forma que el grosor de la lámina va disminuyendo y conforme más delgada es la lámina menos disolvente se evapora ya que hay una mayor resistencia a que el líquido fluya. También se produce un aumento de la viscosidad de la disolución por la mayor concentración de componentes no volátiles en la

misma. En el momento en que la viscosidad es demasiado alta y la lámina lo suficientemente delgada el líquido deja de fluir y la lámina alcanza su espesor final. De esta forma se obtienen láminas de espesor uniforme debido al equilibrio entre la fuerza centrífuga, que tira del líquido hacia fuera, y la fuerza de fricción, que tira de él hacia dentro. Las características finales de la lámina dependen de parámetros como la velocidad angular, el tiempo de centrifugación o la reología de la disolución.

Se emplearon jeringuillas de vidrio acopladas a filtros estériles Millex-LG de  $0.2\mu\text{m}$  de la casa Millipore unidas a filtros no estériles Millex-LCR de  $0.45\mu\text{m}$  también Millipore para el goteo de las disoluciones sobre los sustratos. Se añadieron gotas del sol precursor sobre el sustrato en reposo hasta cubrir toda su superficie y se centrifugó durante 45s a una velocidad de 2000 r.p.m. en el "spinner" (la figura 2.16a muestra la cabina de flujo laminar donde se encuentra ubicado el equipo de "spin-coating").

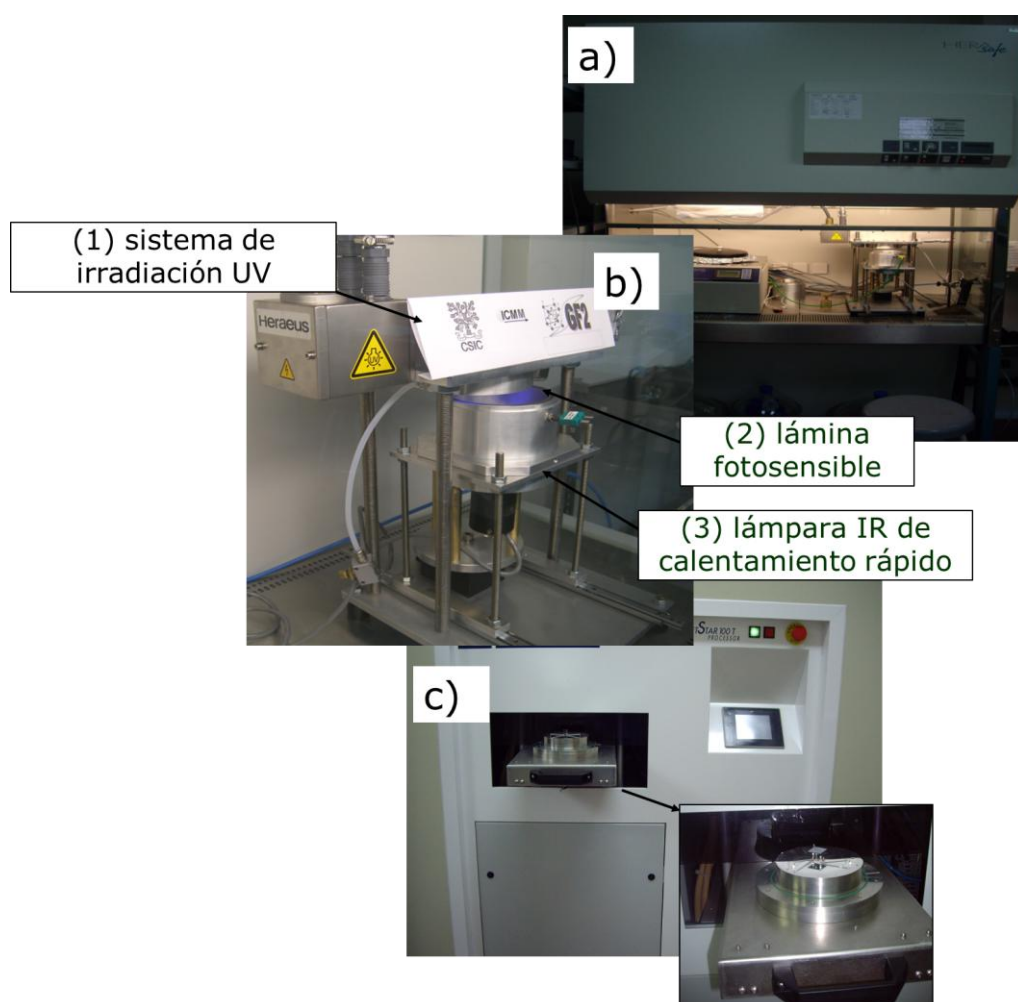
El secado se realizó durante 60s a  $150^{\circ}\text{C}$  en una placa calefactora, para eliminar componentes volátiles y realizar una pirolisis parcial (ver en la figura 2.16b la fotografía de la placa calefactora). Se realizó un depósito múltiple de cuatro capas, cristalizando cada capa previamente al depósito de la siguiente.



**Figura 2.16.** Imagen de a) "spinner" ubicado en el interior de una cabina de flujo laminar y b) placa calefactora empleados para el depósito y secado de las láminas sobre el sustrato en la sala limpia.

### 2.2.1.2. Cristalización de las láminas

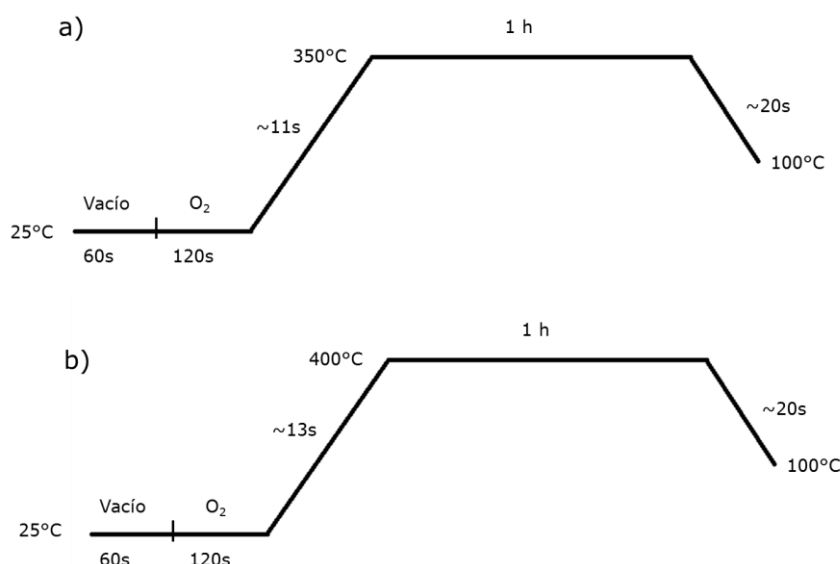
Las láminas obtenidas de este modo son amorfas y es necesario un tratamiento térmico para la cristalización de la perovskita ferroeléctrica. El tratamiento térmico de las láminas se llevó a cabo en dos pasos. En una primera etapa se realizó un calentamiento de las láminas a 250°C mediante una lámpara IR durante 1h en atmósfera de oxígeno en un prototipo UV-RTP diseñado por el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM, CSIC) para la irradiación con UV y los tratamientos térmicos de las láminas amorfas depositadas y situado en el interior de una cabina de extracción y flujo laminar modelo Heraeus Hera Safe (ver figuras 2.17a, 2.17b).



**Figura 2.17.** Imágenes de los equipamientos empleados en el tratamiento térmico de las láminas a) sistema UV-RTP, b) detalle del sistema de irradiación UV y c) horno RTP.

Aquellas láminas sobre las que se deseaba estudiar el efecto de la radiación se irradiaron con una lámpara UV Heraeus Noblelight Bluelight PS15 con una potencia de  $\sim 300\text{W/m}^2$  (75% de la potencia de la misma) a 222 nm. Para el control y la lectura de la temperatura se emplearon un pirómetro y un termopar en contacto con la superficie de las láminas.

En una segunda etapa se aplicó sobre las láminas un tratamiento térmico a mayor temperatura esquematizado en la figura 2.18, a 350°C o 400°C durante 1h con una rampa de calentamiento de 30°C/s y en atmósfera de oxígeno en un horno RTP modelo Jipelec Jetstar 100T, equipado con doce lámparas tubulares de IR para el calentamiento, mostrado en la figura 2.17c.



**Figura 2.18.** Perfiles de temperatura programados en el horno RTP para la cristalización de las láminas a) a 350°C y b) a 400°C.

Por último, para la caracterización eléctrica se depositaron electrodos superiores de platino sobre las láminas cristalinas resultantes, con áreas comprendidas entre 0.03 y 0.4 mm<sup>2</sup> por pulverización catódica en frío con un equipo BAL-TEC SCD 050, utilizando una máscara con orificios de los diámetros especificados. Se depositó inicialmente una capa de platino en condiciones suaves (40mA/200s), para evitar que en láminas muy finas el

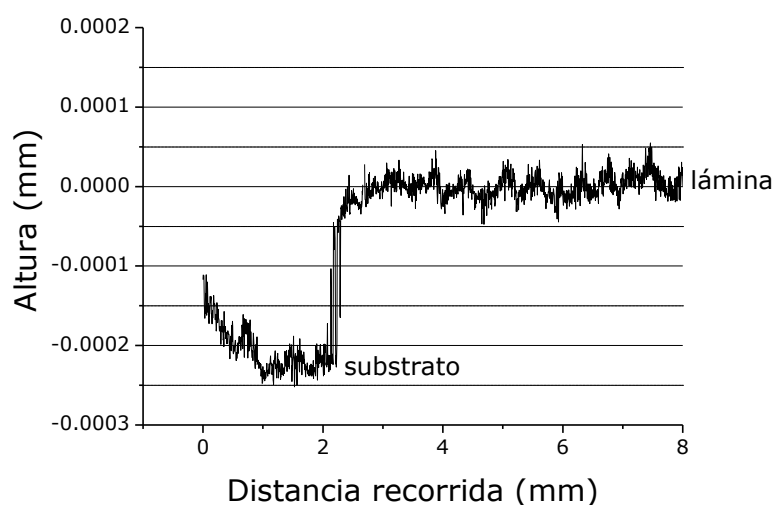
platino penetre hasta el electrodo inferior, y sobre ésta se continuó depositando platino en condiciones convencionales (80mA/150s), obteniéndose así electrodos de mayor calidad. Para liberar parte del electrodo inferior y poder hacer el contacto eléctrico que exigen estas medidas, un extremo de la lámina se atacó con una disolución ácida, como se detalla en el siguiente apartado.

### 2.2.2. Caracterización de las láminas delgadas ferroeléctricas de titanato de plomo

#### **2.2.2.1. Determinación del espesor de las láminas**

El método con el que se determinó el espesor de las láminas fue la perfilometría. Esta técnica consiste en el desplazamiento de una punta en contacto con la superficie de la lámina a través de un muelle y recorriendo la misma longitudinalmente. Previamente, la lámina ha sido decapada en un extremo con una disolución ácida cuya composición es 95 mL agua +5 mL HCl (37%) + 3 gotas HF hasta llegar a la capa del electrodo de Pt depositado sobre el sustrato. Un transductor inductivo mide el desplazamiento de la punta y la diferencia de nivel entre la zona decapada y la película depositada dando como resultado un perfil de la superficie de la lámina y mostrando un salto de la lámina al sustrato, a partir del cual se calcula el espesor de la película.

Sin embargo, tras el depósito y el tratamiento térmico, tanto el sustrato como las láminas experimentan una cierta curvatura debido a las tensiones que se generan<sup>167</sup>. Por esto, es necesario realizar un ajuste del perfil curvado de la lámina obtenido con un programa informático, a una parábola o circunferencia con el mayor número posible de puntos y así poder sustraer dicha curvatura a la hora de determinar el espesor. Una vez hecho esto se calcula el espesor aproximado de la película depositada a partir de la gráfica generada. La figura 2.19 muestra la gráfica proporcionada por el programa informático, una vez corregida la curvatura, que permite el cálculo del grosor de una lámina<sup>125, 159</sup>.



**Figura 2.19.** Perfil del espesor de una lámina ferroeléctrica de  $\text{PbTiO}_3$  depositada sobre  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100).

El perfilómetro empleado es un modelo Form Talysurf 50, de la marca Taylor-Hobson. Este equipo tiene un palpador de fibra de carbono de 60mm de largo que acaba en un contacto de diamante con punta redonda de  $2\mu\text{m}$  de radio y en forma cónica de  $60^\circ$ . La resolución teórica de este equipo es de 20 nm.

También se determinó el espesor medio de las láminas a partir de las imágenes de microscopía electrónica de barrido obtenidas de una sección transversal de las películas una vez realizada la fractura fresca del material.

#### 2.2.2.2. Análisis estructural de las láminas

La caracterización de la estructura cristalina de las láminas se llevó a cabo mediante Difracción de rayos X, al igual que se hizo con los polvos resultantes de tratar térmicamente las disoluciones precursoras. Esta técnica está ya descrita en el apartado 2.1.2.6. Las láminas se fijaron en un portamuestras de plástico y se midieron en un difractómetro automático de policristal Bruker D8 Advance con ánodo de Cu ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418\text{\AA}$ ), usando una geometría de Bragg-Brentano de haces convergentes y con rendijas fijas y tipo soller.

Esta técnica se utilizó para determinar las fases cristalinas formadas en las láminas delgadas preparadas, y para el análisis semi-cuantitativo de las posibles orientaciones preferentes de la fase perovskita desarrollada en las mismas. Para ello se consideraron las intensidades relativas de las reflexiones de primer orden (100), (001), (101), (110) y (111) de la perovskita. Estas intensidades se comparan con las correspondientes al patrón de difracción del polvo de  $\text{PbTiO}_3$  (ficha JCPDS-ICDD #06-0452).

El patrón de difracción obtenido presenta no solamente las reflexiones asociadas a la fase perovskita sino además aquellas debidas al sustrato sobre el que la lámina está soportada, pudiendo producirse solapamientos de picos que pueden dificultar la interpretación del difractograma. En el intervalo de  $2\theta$  en que se han recogido estos patrones, el pico (111) de la perovskita a  $\sim 39.2^\circ$  aparece solapado con el pico (111) del electrodo inferior de platino, que se observa a  $\sim 39.3^\circ$  (ficha JCPDS-ICDD #88-2343).

En el caso de las láminas, hay que tener en cuenta que el material está sometido a tensiones por el hecho de estar sobre un sustrato. Además, en láminas policristalinas se observa un ensanchamiento de los picos de difracción, producido, por una parte por el tamaño de grano nanométrico de la película, y por otra por la tensión a que está sometida toda la lámina al estar soportada sobre el sustrato <sup>168</sup>.

### 2.2.2.3. Análisis microestructural de las láminas

La microestructura de las láminas se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM, "Field Emission Gun-Scanning Electron Microscopy"). En este tipo de microscopio la fuente del haz de electrones es un cañón de emisión de campo, que proporciona haces de alta y baja energía más focalizados, mejorando la resolución espacial y minimizando cargas sobre la muestra, evitando además dañar las muestras sensibles. La microscopía electrónica de barrido recoge información de la morfología de la superficie de la lámina y de la zona más próxima a ella



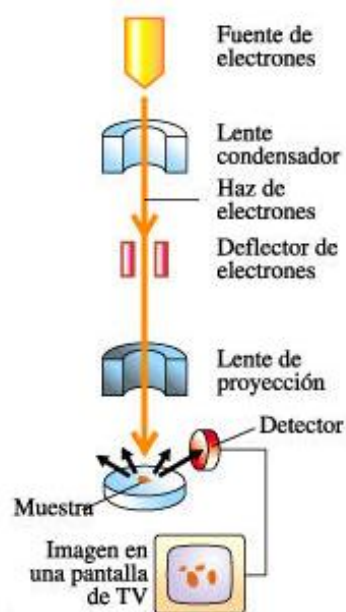
(<1 $\mu$ m) mediante el bombardeo de su superficie con un haz de electrones de baja energía enfocado en la superficie de la lámina <sup>169</sup>.

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 keV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones, que debe ser conductora ya que, debido a que los electrones que se utilizan para obtener la imagen son partículas cargadas, las muestras aislantes podrían cargarse y producirse imágenes distorsionadas. Esto se evita mediante el recubrimiento de la muestra con una delgada capa conductora de oro o de grafito, sin embargo existen microscopios electrónicos de barrido que no requieren el depósito de una capa conductora sobre una muestra más o menos aislante, aunque no se alcanzan las mismas resoluciones en las imágenes. El tubo del microscopio se somete a alto vacío para evitar que los electrones del haz sean desviados por las moléculas del aire.

El haz de electrones atraviesa una serie de lentes electromagnéticas, que focalizan el haz en un punto concreto de la superficie de la lámina. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. La figura 2.20 muestra de forma esquemática los componentes de un microscopio electrónico de barrido.

Las imágenes que se obtienen en el microscopio corresponden bien a electrones secundarios o bien a electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente entre 5-30 keV.

Los electrones secundarios son electrones de baja energía (unas pocas decenas de eV) resultantes de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra más cercanos a la superficie debido a la colisión con el haz incidente. Al ser electrones de baja energía pueden ser desviados de su trayectoria inicial y su señal puede dar información de zonas que no están a la vista del detector, aportando información "en relieve". Son los que dan información sobre la topografía superficial.

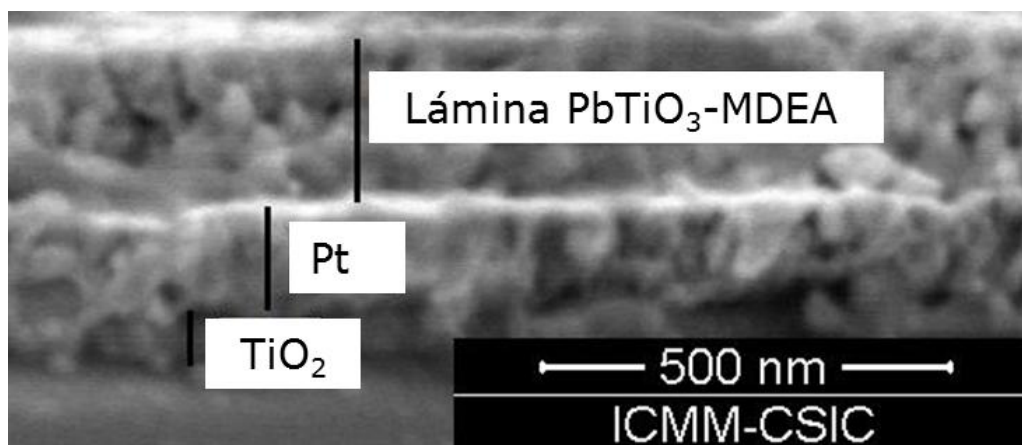


**Figura 2.20.** Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Los electrones retrodispersados, en cambio, son electrones del propio haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La señal de los electrones retrodispersados, que se debe a choques de tipo elástico y por lo tanto con energía del mismo orden que la de los electrones incidentes, depende fuertemente del número atómico de la muestra. Esto implica que dos regiones de una misma muestra con distinta composición muestran diferente intensidad aunque tengan la misma topografía. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie de la muestra, o sea de su topografía.

Estos electrones son recogidos por un detector y la señal se envía a una pantalla que proporciona una imagen tridimensional topográfica muy ampliada de la muestra.

Esta misma técnica puede emplearse para medir el espesor de las láminas en el caso de que la imagen que se analice sea una sección transversal de la misma. La información que da esta técnica sobre el grosor de la lámina es un dato más exacto que el obtenido mediante perfilometría aunque también más local. La figura 2.21 muestra el perfil de una película obtenida por FEG-SEM.

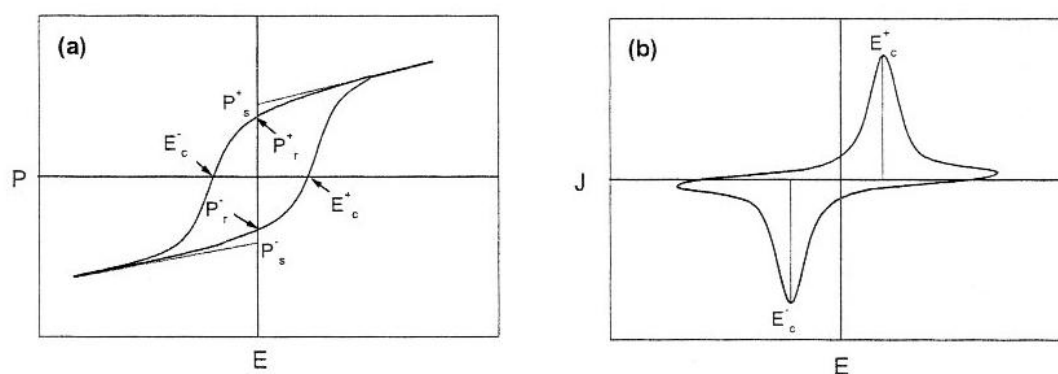


**Figura 2.21.** Sección transversal de una lámina ferroeléctrica de  $\text{PbTiO}_3$  con fotoactivador MDEA y depositada sobre  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100) obtenida por microscopía electrónica de barrido.

Se analizaron tanto las superficies como las secciones transversales de las láminas en un equipo NOVA NANOSEM 230 de la compañía FEI con un rango de voltaje de aceleración continuo entre 0.2-30kV. Este equipo utiliza un emisor de electrones de tipo Schottky que optimiza la producción de electrones secundarios y un detector vCD que permite detectar los electrones retrodispersados para obtener imágenes de alta resolución trabajando a bajo vacío y muy bajos kilovoltios sin tener que metalizar las muestras.

#### **2.2.2.4.** Caracterización ferroeléctrica de las láminas: ciclos de histéresis y de densidad de corriente AC

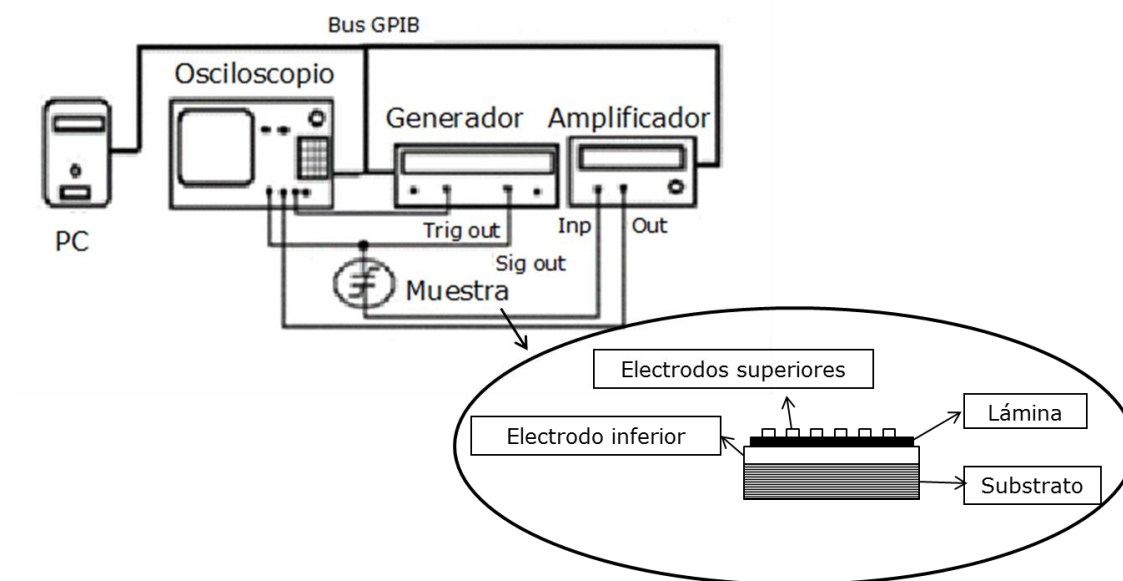
Los ferroeléctricos son dieléctricos no lineales, en ellos la respuesta de la polarización frente a un campo eléctrico origina un ciclo de histéresis, como el representado en la figura 2.22a. A partir del mismo se determinan los parámetros que normalmente se emplean para caracterizar la respuesta ferroeléctrica de un material, la polarización remanente,  $P_r$ , y el campo coercitivo,  $E_c$ , calculados como:  $P_r = (|+P_r| + |-P_r|)/2$  y  $E_c = (|+E_c| + |-E_c|)/2$ . Se obtuvieron ciclos de histéresis a partir de la integración de los datos obtenidos en los ciclos de densidad de corriente (figura 2.22b).



**Figura 2.22.** Representación de la respuesta ferroeléctrica mediante a) ciclo de histéresis (P-E); b) ciclo de densidad de corriente AC (J-E).

Así, los campos coercitivos se calcularon a partir de la posición de los máximos de las curvas de densidad de corriente, obtenidos como la derivada del ciclo de histéresis y que corresponden a la inversión de la polarización. La figura 2.22b muestra otra representación equivalente que cuantifica las condiciones en que la polarización espontánea se invierte al aplicar un campo eléctrico, el ciclo de densidad de corriente. El ciclo representa la variación de la polarización del material con el tiempo ( $\delta P / \delta t$ ). En este tipo de ciclo hay dos máximos de corriente que se corresponden con la inversión de la polarización. Las polarizaciones remanentes se calculan como las áreas bajo los máximos y los campos coercitivos son los valores del campo a los que aparecen dichos máximos.

En esta tesis, las medidas de ciclos de densidad de corriente se llevaron a cabo usando un circuito Sawyer-Tower modificado<sup>170</sup> según la figura 2.23. Un generador de pulsos HP8116A permite la aplicación de ondas sinusoidales con una amplitud de entre 0.01-16V y una frecuencia de 1kHz y un osciloscopio Tektronix TDS 520 recoge los valores de intensidad de corriente generados tras su amplificación en un amplificador de corriente Keithley 428, junto con el voltaje aplicado. Estas medidas se realizaron sobre muestras con condensadores, según se observa en la figura 2.23, con electrodos superiores de platino de áreas comprendidas entre 0.03-0.4 mm<sup>2</sup> depositados según se ha comentado en la sección 2.2.1.2.

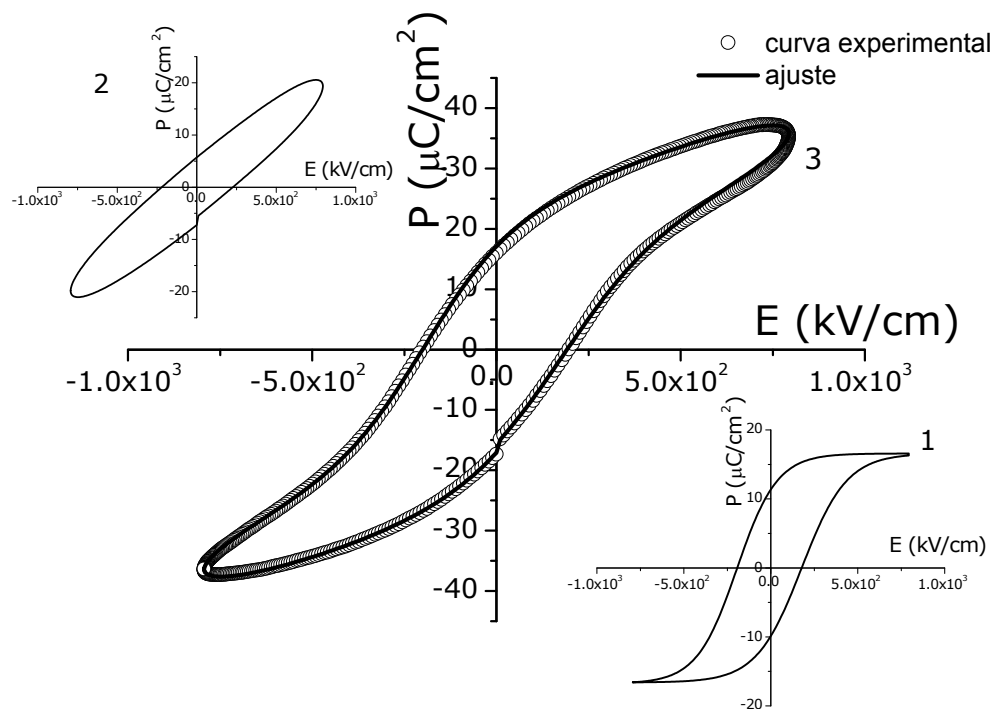


**Figura 2.23.** Esquema del sistema experimental para la medida de los ciclos de densidad de corriente AC <sup>171, 172</sup>.

El hecho de que los valores de polarización remanente obtenidos en un ciclo experimental suelen ser mayores que los valores reales a consecuencia de que se están considerando contribuciones no estrictamente ferroeléctricas, o lo que es lo mismo, no conmutativas de la polarización ferroeléctrica, hizo necesario realizar una corrección de los ciclos evaluando las contribuciones de no conmutación a la carga total, debido a la capacidad y a la resistencia de las láminas, para ello se utilizó un método publicado en la literatura y desarrollado por miembros del ICMM-CSIC <sup>173-175</sup>. Este proceso se denomina compensación de ciclos.

La figura 2.24 muestra un ejemplo de las gráficas que resultan de la compensación de un ciclo de histéresis experimental, donde se discrimina la contribución de la conmutación ferroeléctrica al ciclo de histéresis de la contribución no conmutable.

La recogida de datos y su posterior tratamiento se llevó a cabo con un software también diseñado e implementado en el ICMM-CSIC.



**Figura 2.24.** Compensación del ciclo de una lámina de  $\text{PbTiO}_3$  fotoactivada con MDEA sin irradiación UV, (1) ciclo experimental y ajuste del programa informático, (2) contribución de no conmutación y (3) contribución de conmutación al ciclo de histéresis.

# CAPÍTULO III

LÁMINAS DELGADAS

FERROELÉCTRICAS DE  $\text{PbTiO}_3$  A  
BAJA TEMPERATURA MEDIANTE LA  
FOTOACTIVACIÓN DE  
PRECURSORES SOL-GEL





En este capítulo, se realiza un estudio de los posibles compuestos fotosensibles no tóxicos utilizables en la preparación de láminas delgadas ferroeléctricas de titanato de plomo mediante PCSD y se evalúa la respuesta ferroeléctrica de las láminas preparadas a partir de estos soles de  $\text{PbTiO}_3$  fotoactivados.

Se han considerado dos candidatos como fotoactivadores óptimos teniendo en cuenta su baja toxicidad, su absorción en el rango del UV, su compatibilidad con el sistema químico sol-gel utilizado, su capacidad de complejación con iones metálicos o su total descomposición y eliminación a temperaturas bajas. Dichos compuestos son una amina, la N-metildietanolamina (MDEA), y un aldehído, el propionaldehído (PPA). Ambos presentan máximos de absorción en el rango 200-300 nm, por lo que son sensibles a la radiación electromagnética en la región UV, haciéndolos compatibles con la técnica PCSD. Asimismo, se estudian tanto el efecto de la naturaleza del fotoactivador como el de la relación molar  $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador que se incorpora en el sistema.

### 3.1. Fotoactivación de precursores sol-gel para la preparación de láminas delgadas ferroeléctricas de $\text{PbTiO}_3$

Los términos fotosensible y fotoactivador no son análogos. Un compuesto fotosensible es aquel que presenta grupos cromóforos en su estructura, absorbiendo radiación en el rango del UV-vis. Por otra parte, un fotoactivador es un compuesto que forma una nueva estructura fotosensible cuando es incorporado en el sol precursor a través de la formación de enlaces que absorben radiación UV-vis cuando la molécula es irradiada.

Puede suceder que un compuesto fotosensible interaccione con los reactivos del sol precursor manteniendo los grupos cromóforos intactos y conservando su fotosensibilidad. Por este motivo, iniciamos la búsqueda a partir de compuestos fotosensibles con capacidad para reaccionar con los reactivos

precursores sol-gel. El estudio se centró en compuestos con cadenas orgánicas cortas y con grupos terminales capaces de reaccionar, a ser posible, directamente con centros metálicos. La incorporación de compuestos orgánicos de cadenas largas o excesivos grupos funcionales o de compuestos que no reaccionen con los precursores metálicos significa la adición de especies externas que incrementan el contenido de orgánicos en el sistema y dificultan su total conversión cristalina, además de afectar a las características y propiedades finales de la lámina resultante.

La tabla 3.1 recoge una lista exhaustiva de posibles compuestos fotosensibles, agrupados en base a su estructura química y a sus propiedades de absorción en el UV-vis, así como a su solubilidad en disolventes orgánicos.

Se realizó un estudio de los diferentes grupos de compuestos fotosensibles como posibles candidatos a ser utilizados como fotoactivadores en el sistema del titanato de plomo en base a sus valores de absorptividad molar, posición de los máximos de absorción y solubilidad en disolventes orgánicos. Un compuesto fotosensible adecuado a nuestros propósitos debe presentar un valor alto de absorptividad molar en el rango del UV puesto que la técnica PCSD emplea radiación de este tipo, y con un máximo en una longitud de onda lo más próxima a 222 nm, ya que la lámpara con la que se preparan las láminas emite luz monocromática a dicha longitud de onda. El compuesto fotosensible también debe ser soluble en disolventes orgánicos polares para lograr su incorporación al sistema, concretamente en medio alcohólico porque el disolvente usado en la preparación de los soles precursores es 1,3-propanodiol. Además de todos estos criterios, se tuvo en cuenta que fueran comerciales y que no contuvieran elementos pesados o grupos tóxicos.

La primera familia que aparece en la tabla 3.1 engloba un tipo de compuestos fotosensibles muy utilizados, denominados acrilatos. Estos compuestos tienen un grupo éster conjugado con un grupo vinílico y, según la cadena carbonada que tengan enlazada, sus propiedades varían radicalmente. Se utilizan en aplicaciones como filtros solares, pintura acrílica o fotoiniciadores de reacciones de polimerización.

**Tabla 3.1.** Compuestos fotosensibles encontrados en la literatura <sup>97,98,109,121,127,144,155,176-180</sup>.

Grupo	Nº	Compuesto	Estructura	$\lambda$ (nm)/ $\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Solubilidad en disolventes orgánicos
Acrilatos	1	dimetacrilato de metilo	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOC(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>		
	2	acrilamida 97%	CH <sub>2</sub> =CHCONH <sub>2</sub>	214	soluble en metanol, etanol y acetona
Azocompuestos	3	azo tertbutano 97%	CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CN=NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		
	4	azoisobutironitrilo 98%	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CN)N=NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN	345	soluble en alcohol
	5	azodicarboxamida 97%	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		
	6	etil diazoacetato	CH <sub>3</sub> COC(N <sub>2</sub> )CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		
	7	etil diazoacetato	N=N=CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	250 /15600	
	8	tert butil diazoacetato	N <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		
	9	diazodimedona >98%	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
	10	diazolidinil urea >95%	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub>		
Polienos conjugados	11	isopreno 99%	CH <sub>2</sub> =CHC(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	222/20000	soluble en metanol
Alquinos	12	2,4,6,8-decatetrain-1,10-diol	HO-CH <sub>2</sub> -C≡C-C≡C-C≡C-C≡C-CH <sub>2</sub> -OH	240/>3·10 <sup>5</sup>	
Nitrilos	13	acetonitrilo >99,5%	CH <sub>3</sub> CN	<190	soluble en metanol
Nitrocompuestos	14	o-nitrobencilalcohol 97%	O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH	260/5000	soluble en diol
	15	nitrometano >97%	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	203/4400	soluble en éter, acetona
	16	2-metil-2-nitropropano 99%	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-O-N=O	220/1000	2-nitropropano soluble en orgánicos a 20°C
Aminas	17	N-metildietanolamina >99%	CH <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>		
	18	N-metiletanolamina >98%	CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		
	19	triethylamina 99,5%	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	200/3163	
	20	dietanolamina 99%	HN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>		
Dicetonas	21	acetilacetona >99,5%	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	275	soluble en diol
	22	canforoquinona 97%	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	400-500	
Aromáticos	23	1-hidroxiciclohexilfenilcetona	HOC <sub>6</sub> H <sub>10</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	250	soluble en diol
Cromóforos RCOCHR'R''	24	metilvinilcetona 99%	CH <sub>2</sub> =CHCOCH <sub>3</sub>	219	soluble en acetona, benceno, éter, metanol
	25	3-penten-2-ona 65%	CH <sub>3</sub> CH=CHCOCH <sub>3</sub>	220/15850	
	26	propionaldehído >99%(trans)	CH <sub>3</sub> -CH=CH-C=OH	218/19953	soluble en etanol, éter y acetona
	27	ácido crotonico 98% (trans)	CH <sub>3</sub> -CH=CH-COOH	220/12590	

La fotopolimerización no es el objetivo que se pretende con la adición de un compuesto fotosensible en el sol precursor de titanato de plomo, y por lo tanto los compuestos 1 y 2 no se consideran unos candidatos adecuados en este estudio.

La estructura  $\text{R-N=N-R}$  de los azocompuestos es responsable de su absorción en la región UV-vis del espectro electromagnético. Los azoderivados con grupos aromáticos presentan una fuerte absorción en el visible, por lo que son coloreados y se utilizan en colorantes alimentarios o como indicadores ácido-base, entre otras aplicaciones. La sustitución de los anillos aromáticos con grupos auxocromos desplaza la posición del máximo de absorción y/o su intensidad. En cambio, los azocompuestos de alquilo sufren la ruptura de enlaces C-N bajo radiación UV, formando radicales libres. Por este motivo se usan como iniciadores en procesos de fotopolimerización, un ejemplo muy típico es el azoisobutironitrilo (compuesto 4). Sus altos valores de absorptividad molar los hacen buenos candidatos como fotoactivadores del sol de titanato de plomo. Los azocompuestos de alquilo no conjugados como el compuesto 3, presentan las bandas  $\pi \rightarrow \pi^*$  en el UV lejano pero absorptividades muy bajas para la transición  $n \rightarrow \pi^*$ , en torno a  $\epsilon \sim 30 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  con absorción a  $\lambda_{\text{máx}} \sim 350 \text{ nm}$ . El etildiazoacetato (compuesto 7) se trata de un azocompuesto de alquilo conjugado que presenta una absorción máxima a  $\lambda_{\text{máx}} \sim 250 \text{ nm}$  con valores de absorptividad molar próximos a  $\epsilon \sim 15600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Debido al alto valor de absorptividad molar y a la presencia del máximo en torno a 222 nm, el compuesto 7 es un candidato potencial como fotoactivador en nuestro sistema de estudio.

Otro grupo de compuestos fotosensibles lo forman los polienos conjugados, que presentan valores de absorptividad molar entre  $5000\text{-}30000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  para las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ , lo que permite su detección mediante espectroscopía UV a muy baja concentración <sup>177</sup>. El isopreno (compuesto 11) es un ejemplo de este tipo de compuestos, que además está presente en el organismo humano y también es generado por animales y plantas, e incluso aparece en ciertos alimentos, siempre en pequeñas cantidades. En dosis altas se le considera tóxico y contaminante para el medio ambiente. Absorbe radiación

UV a 222 nm con un coeficiente de absortividad molar próximo a  $\epsilon \sim 20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, su toxicidad y alta volatilidad son razones para descartarlo como agente implicado en la fotoactivación del sol de titanato de plomo<sup>178</sup>. Al igual que los polienos conjugados, en los acetilenos conjugados hay una alta densidad electrónica a lo largo de toda la nube  $\pi$  responsable de la absorción. El compuesto 12 es un ejemplo de alquino altamente conjugado con una elevada intensidad de absorción a 240 nm. La excesiva longitud de la cadena carbonada nos hizo descartarlo como potencial fotoactivador en el sistema que nos ocupa, ya que contribuye a incrementar apreciablemente el contenido de orgánicos del sistema que posteriormente hay que eliminar durante la cristalización del material.

Los compuestos con grupos nitrilo en su estructura también absorben luz UV, aunque los valores de absortividad molar son muy bajos,  $\epsilon < 10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para la transición  $n \rightarrow \pi^*$ . En la tabla este grupo está también representado en el azoisobutironitrilo (compuesto 4, incluido dentro del grupo de los azocompuestos) y en el acetonitrilo (compuesto 13). Este último presenta un máximo de absorción a una longitud de onda demasiado corta ( $\lambda_{\text{máx}} < 190 \text{ nm}$ ) para el sistema de irradiación que se va a utilizar. Debido a la corta longitud de onda del máximo de absorción del acetonitrilo y a que los grupos nitrilo terminales son muy estables y no reaccionan fácilmente con centros metálicos, los compuestos conteniendo este grupo no son considerados como fotoactivadores adecuados en este trabajo.

Otro tipo de compuestos fotosensibles son aquellos con grupos nitro en sus estructuras (compuestos 14-16), con valores de absortividad molar de  $\epsilon \sim 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  y máximos de absorción en torno a 200-260 nm. El nitrometano (compuesto 15) presenta dos máximos; la transición  $n \rightarrow \pi^*$  a  $\lambda_{\text{máx}} \sim 203 \text{ nm}$  /  $\epsilon \sim 4400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  y la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  a  $\lambda_{\text{máx}} \sim 279 \text{ nm}$  /  $\epsilon \sim 16 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Los nitrocompuestos saturados presentan bandas  $n \rightarrow \pi^*$  débiles pero su conjugación origina bandas  $\pi \rightarrow \pi^*$  mucho más intensas. Entre los compuestos de este grupo, o-nitrobencilalcohol (compuesto 14 de la tabla) es el compuesto que mayor intensidad de absorción presenta ( $\epsilon \sim 5000$

$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  <sup>121</sup>), lo que coincide con lo esperado debido a la conjugación existente en su estructura al contener un grupo benceno. Sin embargo, los compuestos aromáticos son altamente tóxicos por lo que quedaron excluidos de este estudio. Por esta misma razón, rechazamos el compuesto 23 (1-hidrox ciclohexilfenilcetona) como fotoactivador.

En cuanto a las aminas (compuestos 17-20), a pesar de que se utilizan como aceleradores en reacciones de fotopolimerización, no son consideradas especies muy fotosensibles. Dentro de esta familia se han encontrado en la literatura diversos compuestos que absorben en el rango UV-vis <sup>181</sup>; principalmente aquellos que presentan grupos hidroxilo terminales, que contribuyen a la absorción de radiación UV debido a las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  a las que dan lugar. En este sentido, los compuestos 17 y 20 podrían ser adecuados para la fotoactivación del sistema sol-gel del titanato de plomo, si se comparan con el resto de los compuestos del grupo de las aminas.

La acetilacetona (compuesto 21), perteneciente al grupo de las  $\beta$ -dicetonas, se ha utilizado frecuentemente en la literatura <sup>97, 98, 109, 127, 155</sup> bien como un compuesto fotosensible externo, bien como agente quelante de alcóxidos metálicos, estabilizándolos frente a la hidrólisis, y proporcionando una fotosensibilidad inherente al reactivo metálico de partida. En este trabajo se incorpora una  $\beta$ -dicetona en el sistema a través del reactivo de titanio bis(acetilacetionato) diisopropóxido de titanio (IV).

El compuesto 22 (canforoquinona) se emplea como fotoiniciador en el curado de resinas dentro del campo de la odontología. Su máximo de absorción se encuentra en el visible a  $\lambda_{\text{máx}} < 468 \text{ nm}$  <sup>179, 180</sup>. Sin embargo, como ya se ha indicado con anterioridad, debido a que la fotopolimerización no es el objetivo de este trabajo y que el máximo de absorción se aleja del valor 222 nm, la canforoquinona no se considera como candidato adecuado.

Entre los cromóforos más activos se encuentra el grupo  $\text{C}=\text{O}-\text{C}=\text{C}$  (compuestos 24-27). La conjugación a que da lugar el carbonilo hace que la banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  se desplace hacia la zona 220-250 nm, con absortividades

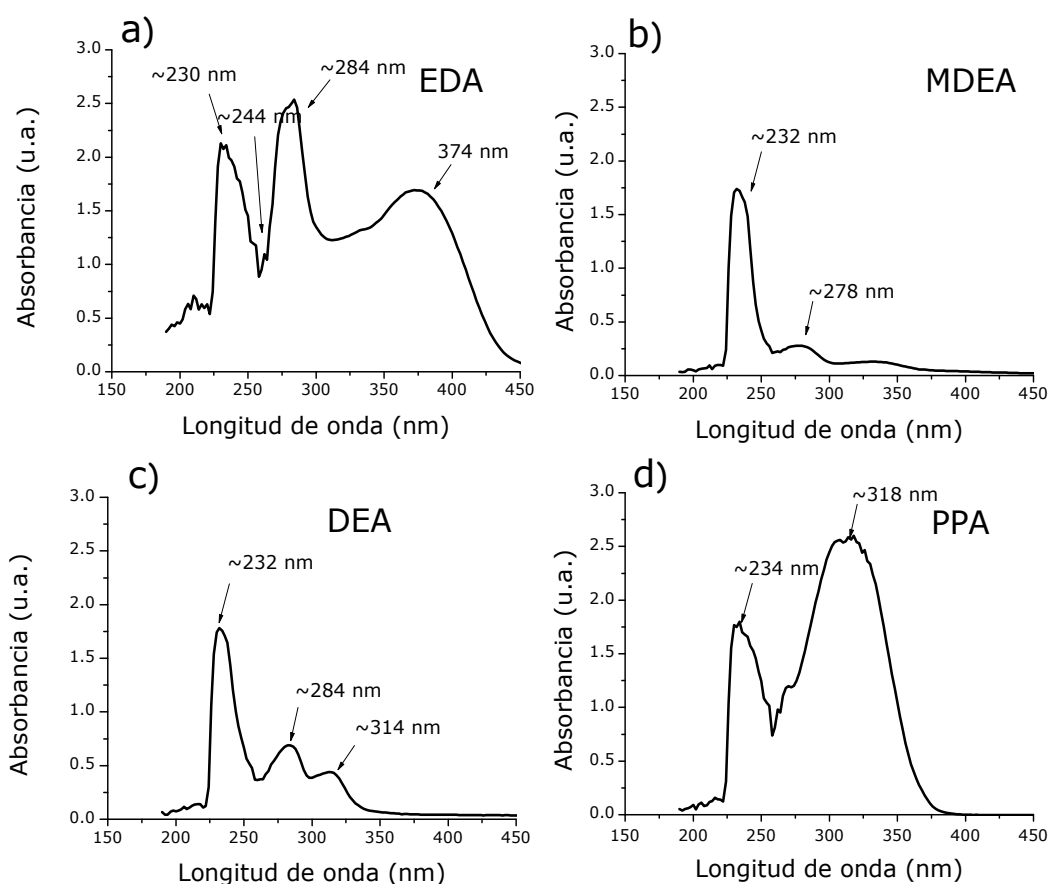
molares aproximadas de  $\epsilon \sim 20000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  y la banda  $n \rightarrow \pi^*$  hacia 310-330 nm con valores de  $\epsilon \sim 100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Esta banda tiene cierto carácter de transferencia de carga puesto que en el estado excitado la nube electrónica se concentra sobre el carbonilo, quedando más libre la zona del vinilo. Entre los compuestos de este grupo, el propionaldehído (compuesto 26) es el que se comercializa con mayor pureza, no contiene agentes estabilizantes, que sí están presentes en otros miembros de esta familia, como la metilvinilcetona (compuesto 24), y presenta una elevada absortividad molar. Estos son motivos más que suficientes para considerarlo como un posible fotoactivador del sol precursor de titanato de plomo.

En base a una alta solubilidad en el disolvente 1,3-propanodiol, una absorción de alta intensidad a valores de longitud de onda próximos a 222 nm y además, su utilización previa como estabilizantes<sup>144, 182-185</sup> en sistemas sol-gel utilizados en la obtención de láminas delgadas, como es el caso de las alcanolaminas, se seleccionaron en principio cuatro compuestos considerados como fotoactivadores óptimos de los incluidos en la tabla 3.1 (compuestos 7, 17, 20 y 26) y se realizó un estudio de absorción de radiación UV utilizando como diluyente el 1,3-propanodiol, puesto que el disolvente utilizado puede producir desplazamientos en los máximos de absorción.

La figura 3.1 recoge los espectros de absorción UV-vis de los compuestos etildiazoacetato, N-metildietanolamina, dietanolamina y propionaldehído diluidos a 0.1M con el disolvente 1,3-propanodiol. El compuesto 7 (etildiazoacetato, EDA) presenta un espectro UV con múltiples picos en un intervalo de longitudes de onda comprendido entre 230 y 320 nm (figura 3.1a). Este amplio rango de longitudes de onda en que el compuesto presenta máximos complicaría la identificación de máximos de absorción que se midieran sobre soles fotoactivados con este compuesto. Los espectros de los compuestos 17 (N-metildietanolamina, MDEA) y 20 (dietanolamina, DEA) son similares, presentando varios máximos de absorción a longitudes de onda muy próximas (figuras 3.1b y 3.1c). Ambos espectros presentan una banda intensa a 232 nm, pero DEA es higroscópico, lo que exige una manipulación en atmósfera seca, por lo que el compuesto 17, desde un punto

de vista práctico, se ha considerado un mejor candidato. Por último, el compuesto 26 (propionaldehído, PPA) tiene un pico intenso en la zona del UV cercano, a 234 nm (figura 3.1d), además su toxicidad es baja, es uno de los compuestos con mayor grado de pureza y es miscible con el 1,3-propanodiol; por todo ello también fue seleccionado.

De este modo, los compuestos MDEA y PPA son aquellos que finalmente se han utilizado como fotoactivadores en el sistema sol-gel estudiado en esta tesis, cuyo objetivo final es la preparación de láminas delgadas ferroeléctricas de  $\text{PbTiO}_3$  a baja temperatura<sup>176, 177</sup>. Estos compuestos presentan además la ventaja de no ser tóxicos frente a otros usados tradicionalmente en la literatura que contienen grupos bencénicos, y de ser compuestos de cadena carbonada corta lo que no contribuye a un incremento notable del contenido de orgánicos del sistema<sup>97, 98, 121</sup>.



**Figura 3.1.** Espectros de absorción UV-vis de los compuestos fotosensibles a) etildiazoacetato (EDA), b) N-metildietanolamina (MDEA), c) dietanolamina (DEA) y d) propionaldehído (PPA) 0.1M en 1,3-propanodiol.



### 3.2. Precursores sol-gel fotosensibles de $\text{PbTiO}_3$ utilizando como fotoactivadores los compuestos MDEA y PPA

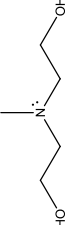

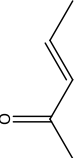

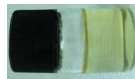
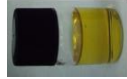
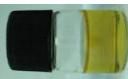
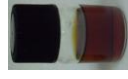


La síntesis de los soles precursores se llevó a cabo según el esquema detallado en el capítulo de procedimiento experimental de esta tesis (sección 2.1.1) y reportado en la literatura <sup>155</sup>. El reactivo de titanio, bis(acetilacetato) diisopropóxido de titanio (IV), es un alcóxido de Ti(IV) derivado del tetraisopropóxido pero modificado con acetilacetona, un quelante voluminoso que lo estabiliza frente al ataque de agentes nucleófilos, y que ha sido muy empleado en la bibliografía, al igual que el acetato de plomo (II) trihidratado como reactivo de plomo <sup>45, 97, 98, 135, 155, 186</sup>. El disolvente de trabajo es el 1,3-propanodiol, el cual se ha demostrado que reacciona con el alcóxido de titanio para formar un derivado glicolado más estable frente a la hidrólisis que el alcóxido de partida <sup>155, 187, 188</sup>. Inicialmente, en la literatura los autores que han empleado la técnica PCSD han utilizado fotoactivadores externos en cantidades bajas, ~ 5% en peso <sup>97, 98, 121</sup>, por lo que se optó por iniciar este trabajo utilizando relaciones molares bajas del fotoactivador respecto a los cationes metálicos,  $\text{PbTiO}_3/\text{fotoactivador} = 1.0/0.5$ . Los soles de PT-MDEA y PT-PPA se prepararon añadiendo sobre alícuotas del sol de PT la cantidad de fotoactivador necesaria para llegar a esta relación molar. En este estudio inicial los fotoactivadores se incorporaron al sistema por adición formando una mezcla. Tras la síntesis de los soles de PT, PT-MDEA y PT-PPA se llevó a cabo su caracterización físico-química. La tabla 3.2 resume estos resultados.

Las fotografías de la tabla 3.2 muestran los cambios que se observan en los soles precursores de PT cuando son fotoactivados con los compuestos MDEA y PPA, y a su vez, su aspecto transcurrido un tiempo. Mientras que el compuesto MDEA es incoloro, el compuesto PPA tiene cierta coloración amarillenta. El sol fresco de PT tiene un cierto tono amarillo debido a la presencia de los grupos acetilacetato del reactivo de titanio. La coloración de este sol se torna más intensa con el paso del tiempo debido al envejecimiento <sup>189, 190</sup>, pero no se produce precipitación ni gelación.

### 3.2. Precursores sol-gel fotosensibles de PbTiO<sub>3</sub> utilizando como fotoactivadores los compuestos MDEA y PPA

**Tabla 3.2.** Propiedades físico-químicas de los compuestos fotosensibles MDEA y PPA y de los soles precursores.

\* Los fotoactivadores están diluidos a 0.1M en 1,3-propanodiol y se corresponden con las medidas de absorción UV-vis de la figura 3.1  
 \*\* Las imágenes corresponden a soles fotoactivados preparados por adición del fotoactivador en relación molar PbTiO<sub>3</sub>/fotoactivador 1.0/0.5 y las medidas de absorción UV-vis se corresponden con la figura 3.2  
 \*\*\* Las medidas de absorción UV-vis de los soles preparados en distintas relaciones molares se corresponden con las figuras 3.4 y 3.5

Fotoactivadores y soles precursores	Reactivos y disolventes	Relación molar	Características físico-químicas	Aspecto fotoactivador		Aspecto	
				Sol fresco		Sol envejecido	
N-metildietanolamina (MDEA)	$\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 		$\lambda_{\text{máx}} = 232, 284, 314 \text{ nm}^*$ 99% pureza; $\rho = 1.038 \text{ g/mL}$		Líquido transparente incoloro		
Propionaldehído (PPA)	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-C=OH}$ 		$\lambda_{\text{máx}} = 234, 318 \text{ nm}^*$ ; >99% pureza; $\rho = 0.846 \text{ g/mL}$		Líquido transparente de color amarillo claro		
Sol PbTiO <sub>3</sub>	$\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ti:diol 1.0:5.0 Ti:Pb 1.0:1.0	$\sim 1.53\text{M}$ $\lambda_{\text{máx}} = 228, 270, 293 \text{ nm}^{**}$				Líquido transparente de color amarillo claro**  Líquido amarillo oscuro**
Sol PbTiO <sub>3</sub> -MDEA	$\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	Ti:diol 1.0:5.0 Ti:Pb 1.0:1.0 Relaciones Ti:MDEA estudiadas: 1.0:0.5; 1.0:1.0; 1.0:2.0; 1.0:5.0	$\sim 1.40\text{M}$ Máximos de absorción: $\lambda_{\text{máx}} = 229, 270, 290 \text{ nm}^{**}$ (1.0:0.5) $\lambda_{\text{máx}} = 228, 270, 283 \text{ nm}^{***}$ (1.0:1.0) $\lambda_{\text{máx}} = 228, 270, 283 \text{ nm}^{***}$ (1.0:2.0) $\lambda_{\text{máx}} = 233, 256, 292 \text{ nm}^{***}$ (1.0:5.0)				Líquido transparente de color amarillo oscuro**  Líquido transparente de color rojizo pardo oscuro**
Sol PbTiO <sub>3</sub> -PPA	$\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_2\text{CHCHO}$	Ti:diol 1.0:5.0 Ti:Pb 1.0:1.0 Relaciones Ti:PPA estudiadas: 1.0:0.5; 1.0:1.0; 1.0:2.0; 1.0:5.0	$\sim 1.44\text{M}$ Máximos de absorción: $\lambda_{\text{máx}} = 228, 270, 293 \text{ nm}^{**}$ (1.0:0.5) $\lambda_{\text{máx}} = 227, 271, 284 \text{ nm}^{***}$ (1.0:1.0) $\lambda_{\text{máx}} = 227, 271, 282 \text{ nm}^{***}$ (1.0:2.0) $\lambda_{\text{máx}} = 227, 271, 292 \text{ nm}^{***}$ (1.0:5.0)				Líquido transparente de color amarillo claro**  Material de aspecto gelatinoso (sólido-líquido muy viscoso) de color amarillo-marrón que presenta turbidez debido a precipitación y gelación**

El caso del sol de PT fotoactivado con MDEA es diferente; mientras que el sol fresco presenta un tono amarillo, más oscuro que el sol de PT fresco, el sol envejecido cambia a un color rojizo pardo muy oscuro. Esto puede deberse a que el compuesto MDEA interaccione químicamente con los reactivos de partida, dando lugar a nuevas especies con fuerte absorción en la zona del visible. Este sol envejecido tampoco presenta precipitación con el paso del tiempo. No puede decirse lo mismo del sol de PT fotoactivado con PPA; en este caso el sol fresco también tiene inicialmente una coloración amarilla, más intensa que el sol fresco de PT, pero menos que el sol fresco de PT-MDEA. En cambio, su envejecimiento resulta en un sólido gelatinoso turbio de coloración amarillo-naranja. La formación de precipitado en este sol PT-PPA y su engrosamiento con el tiempo indica una baja estabilidad, que después de varios meses no se presentaría como sol (estado líquido) y por tanto no sería utilizable en el depósito de láminas delgadas mediante CSD.

Por otro lado, al comparar los máximos de absorción para soles fotoactivados, los valores son muy similares excepto cuando se utiliza una relación molar alta. Si se comparan los máximos de absorción de soles de PT-PPA preparados en las distintas relaciones molares, no existen variaciones significativas en la posición de los máximos de absorción. Sin embargo, en el caso de soles de PT-MDEA preparados en las distintas relaciones molares, se aprecian cambios en la relación molar 1.0/5.0 respecto a las demás. En este caso, se observa la aparición de un nuevo máximo de absorción a  $\sim 256$  nm y la desaparición del máximo a  $\sim 270$  nm. De esto se deduce que en el sol PT-MDEA se produce algún tipo de interacción química entre fotoactivador y reactivos del sol para relaciones molares altas.

A partir de los datos de la tabla se puede prever que el compuesto MDEA podría ser un mejor candidato como fotoactivador del sol precursor que el PPA puesto que da lugar a un sol precursor fotoactivado estable en el tiempo, al contrario que PPA, que da lugar a un sol que se degrada con el tiempo hasta transformarse en un sólido turbio de aspecto gelatinoso.

### 3.2. Precursores sol-gel fotosensibles de $\text{PbTiO}_3$ utilizando como fotoactivadores los compuestos MDEA y PPA

---

Para completar este estudio se analizaron en primer lugar los soles PT, PT-MDEA y PT-PPA en una relación molar 1.0/0.5 de  $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador mediante espectroscopía UV-vis y análisis térmico (ATG/ATD), para así determinar el efecto de la naturaleza del fotoactivador en el sol precursor de PT. Posteriormente se analizó la influencia de la relación molar  $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador en el sol precursor de PT preparando soles de PT-MDEA y PT-PPA en distintas relaciones molares: 1.0/1.0, 1.0/2.0 y 1.0/5.0 mediante espectroscopía UV-vis, análisis térmico (ATG/ATD) y difracción de rayos X (DRX).

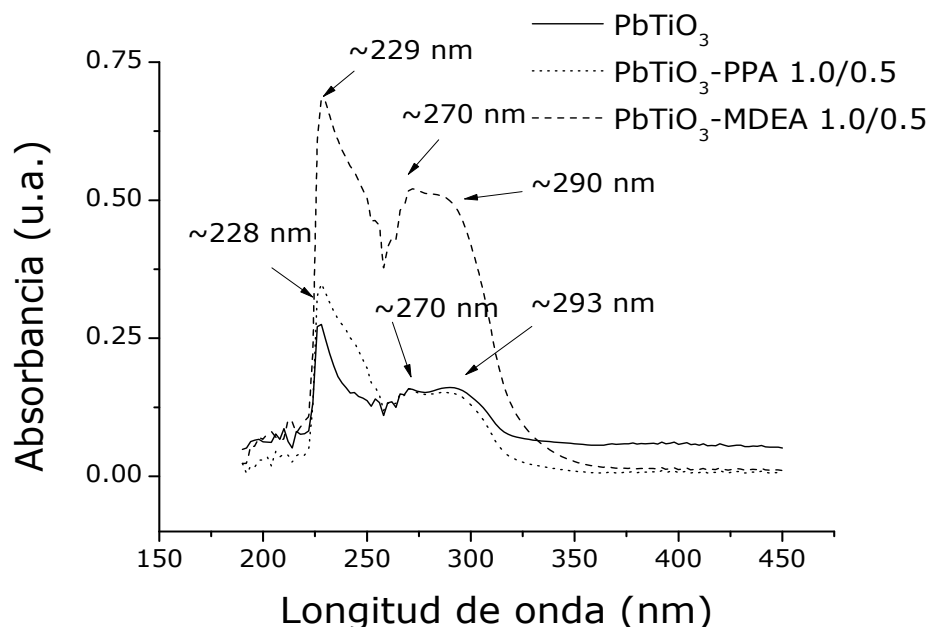
#### 3.2.1. Efecto de la incorporación de MDEA y PPA en los soles precursores de $\text{PbTiO}_3$

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de la caracterización físico-química de los soles precursores de PT, PT-MDEA y PT-PPA.

##### **3.2.1.1. Espectroscopía UV-vis de los soles precursores**

El estudio de la absorción UV-vis de los soles precursores (figura 3.2) permite vislumbrar el efecto que producen sobre la absorción la incorporación al sistema de las especies fotosensibles MDEA y PPA. Se presentan aquí los resultados obtenidos para una relación molar  $\text{PbTiO}_3$ /MDEA de 1.0/0.5. Según se observa en la figura 3.2, la adición de ambos compuestos resulta en un aumento de la absorción UV. Esto es debido a que la absorbancia es una propiedad aditiva y la mezcla de dos compuestos que absorben luz, siempre que no interaccionen entre sí, debe resultar en un espectro suma de los espectros individuales. Prácticamente no hay cambio en la posición de los máximos de absorción de los soles fotoactivados y del sol de PT; además, en todos los casos el máximo de absorción se encuentra muy próximo a los 222 nm, longitud de onda de emisión de la lámpara UV con la que las láminas serán irradiadas. Sin embargo, la intensidad en la absorbancia aumenta notablemente para el sol fotoactivado con MDEA respecto al sol fotoactivado con PPA y el sol PT sin fotoactivar, por lo que, a priori, MDEA parece ser un

candidato más adecuado para incorporar al sistema, ya que parece potenciar la absorción en mayor medida que PPA.



**Figura 3.2.** Estudio de la absorción UV-vis de los soles  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ -PPA 1.0/0.5 y  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA 1.0/0.5.

Es necesario hacer notar que el hecho de que MDEA incremente la absorción UV de la disolución precursora de PT más eficazmente que PPA no era de esperar, puesto que el coeficiente de absortividad molar de las aminas ( $\log \epsilon \sim 3.4$ ), es inferior al de un aldehído con un doble enlace conjugado como lo es el compuesto PPA ( $\log \epsilon \sim 4.2$ )<sup>177</sup>.

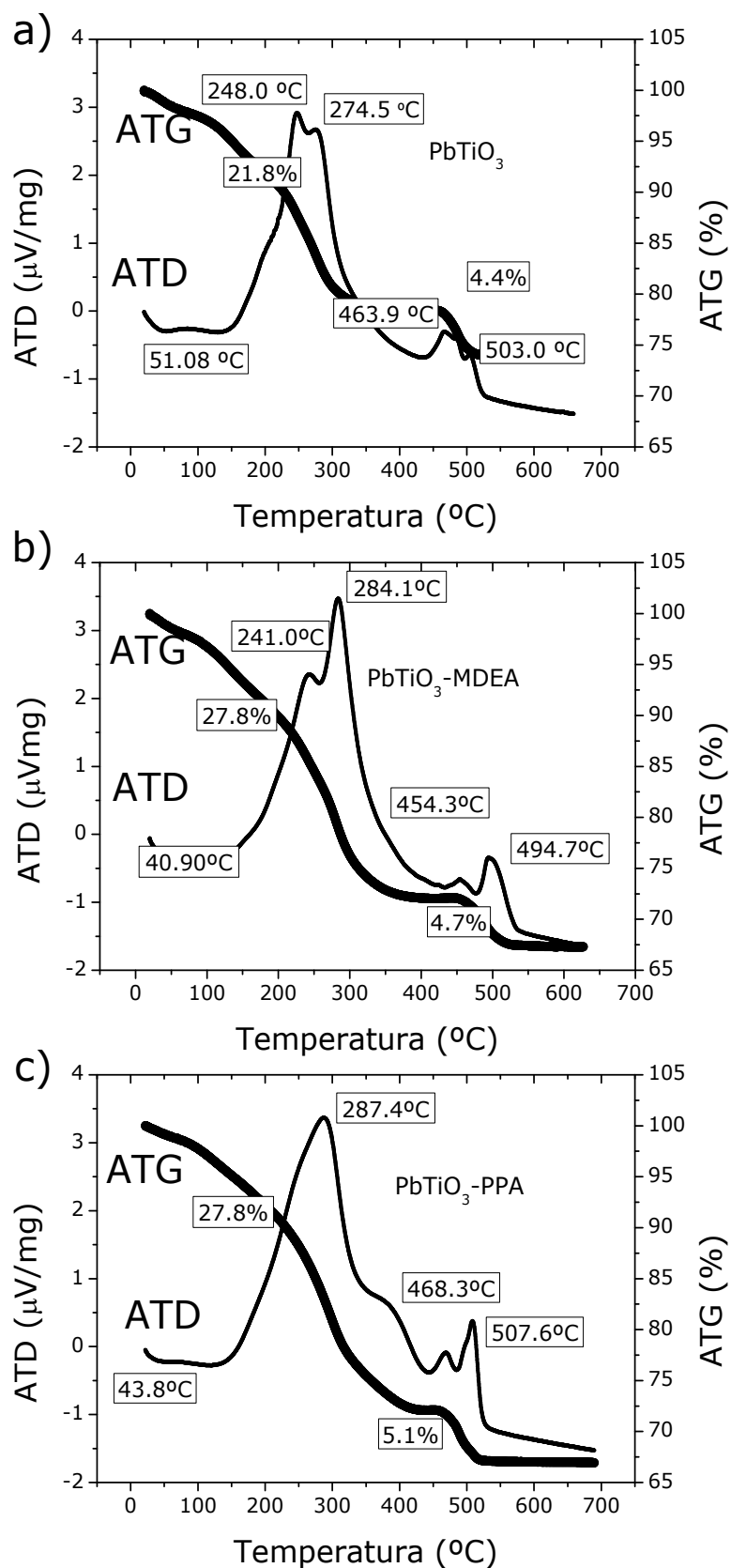
Este resultado podría explicarse suponiendo que MDEA interacciona con los reactivos teniendo lugar una reacción química que origina una nueva especie, mientras que en el caso del PPA, o bien éste simplemente se mezcla con el resto de constituyentes del sistema, o bien forma un compuesto de menor absorción que el posiblemente formado en el caso del MDEA. La imagen del sol de PT-MDEA envejecido de la tabla 3.2 apoyaría esta hipótesis, ya que muestra un tono pardo rojizo, mucho más oscuro que la disolución inicial de PT a partir de la cual se prepara y muy diferente al aspecto incoloro del fotoactivador puro.

### 3.2.1.2. Conversión térmica de los precursores sol-gel

Si, según nuestra hipótesis, el compuesto MDEA interacciona con el sol precursor de PT originando una nueva especie el patrón de descomposición de los soles fotoactivados con MDEA y sin fotoactivar debería presentar diferencias. El uso de los fotoactivadores MDEA y PPA implica la adición de compuestos orgánicos al sistema, que serán eliminados durante el tratamiento térmico de los soles. La eliminación de estos compuestos debe ser completa y debe tener lugar por debajo de la temperatura de cristalización del óxido  $\text{PbTiO}_3$ . Por este motivo se realizó un estudio térmico sobre geles derivados de los soles de PT, PT-MDEA y PT-PPA.

La figura 3.3 recoge las curvas de análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG/ATD) de dichos geles. En la figura 3.3a se obtiene el perfil esperado para polvo seco correspondiente a sol de titanato de plomo <sup>49</sup>. Las pérdidas de masa por debajo de los 200°C están asociadas a picos endotérmicos que se corresponden con la evaporación de agua e isopropanol, alcohol de bajo punto de ebullición presente en el reactivo de titanio y también formado como subproducto de reacción por la reacción del alcóxido metálico de titanio con el disolvente 1,3-propanodiol <sup>187, 188</sup>. En el rango de 200-400°C, las pérdidas de peso se deben a la pirolisis y combustión de la mayor parte de los compuestos orgánicos presentes en el sistema que, generalmente, van acompañadas de picos exotérmicos intensos; a mayor temperatura tiene lugar la combustión de los orgánicos residuales, con pérdidas de masa asociadas a picos exotérmicos de menor intensidad. Por último, a  $\sim 503^\circ\text{C}$  se detecta un pico exotérmico sin pérdida de masa asociada correspondiente probablemente a la cristalización del material.

La curva correspondiente al sol PT-MDEA (figura 3.3b) es muy similar a la anteriormente descrita del sol PT, con picos exotérmicos en valores muy próximos de temperatura, y la anomalía energética correspondiente a la cristalización a una temperatura inferior,  $\sim 495^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.3.** Estudio de la descomposición térmica (ATG/ATD) del gel derivado de los soles después de su secado a 100°C, en atmósfera dinámica de oxígeno a)  $\text{PbTiO}_3$ , b)  $\text{PbTiO}_3\text{-MDEA}$  1.0/0.5 y c)  $\text{PbTiO}_3\text{-PPA}$  1.0/0.5.

En cambio, en la curva del sol PT-PPA (figura 3.3c) aparece un pico exotérmico ancho en la región intermedia (200-400°C) y la señal asociada a la cristalización del material está localizada a  $\sim 508^\circ\text{C}$ , una temperatura ligeramente superior a la observada en el sol de PT fotoactivado con MDEA y a la del PT sin fotoactivar.

Esto parece indicar que la incorporación del fotoactivador MDEA en el sistema podría adelantar la cristalización del titanato de plomo mientras que la incorporación de PPA no parece tener el mismo efecto. En todos los casos se puede concluir que la descomposición y eliminación total de los orgánicos del sistema finaliza en torno a los  $500^\circ\text{C}$ , tanto para el sol de PT como para los soles de PT fotoactivados. No obstante, la diferencia en las temperaturas a las que aparecen las anomalías exotérmicas asociadas a la pérdida de orgánicos y posiblemente a la cristalización no es significativa para la cantidad de fotoactivador utilizada en este estudio. Esta es una de las razones por las que se discute, a continuación, el efecto de la cantidad de fotoactivador sobre las características de los soles obtenidos y sobre la conversión de estos precursores amorfos en material cristalino.

#### 3.2.2. Efecto de la relación molar $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador

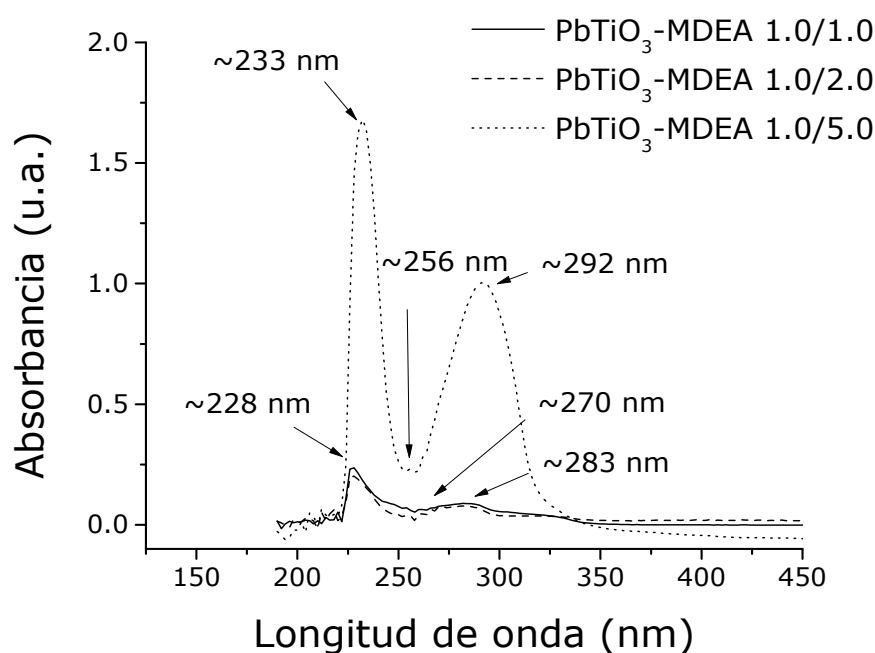
Se prepararon soles fotoactivados de PT incorporando los compuestos MDEA y PPA en las relaciones molares 1.0/1.0, 1.0/2.0 y 1.0/5.0 de  $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador. Se analizó de esta forma la influencia de la cantidad de fotoactivador sobre el sol precursor de PT y se determinó la relación molar óptima en que el fotoactivador debía añadirse al sol de PT.

##### **3.2.2.1. Espectroscopía UV-vis de los soles precursores de $\text{PbTiO}_3$**

Las figuras 3.4 y 3.5 presentan los espectros de absorción en la zona del UV de los soles PT-MDEA y PT-PPA, para distintas cantidades de fotoactivador. En el caso del sol de PT-MDEA (figura 3.4), para todas las relaciones molares se observa una absorción máxima a longitudes de onda por debajo de los 250 nm, próximas a la emisión de la lámpara de excímero utilizada para irradiar



las láminas que se prepararán con estos soles en el presente trabajo. Se comprueba que la presencia de una mayor cantidad de fotoactivador pone de relieve ciertos efectos causados sobre el sol precursor de PT: es únicamente en la relación molar más alta (1.0/5.0) donde tiene lugar la desaparición de los máximos a  $\sim 270$  y  $\sim 283$  nm, y la aparición de nuevos máximos a  $\sim 256$  (muy poca intensidad) y  $\sim 292$  nm.

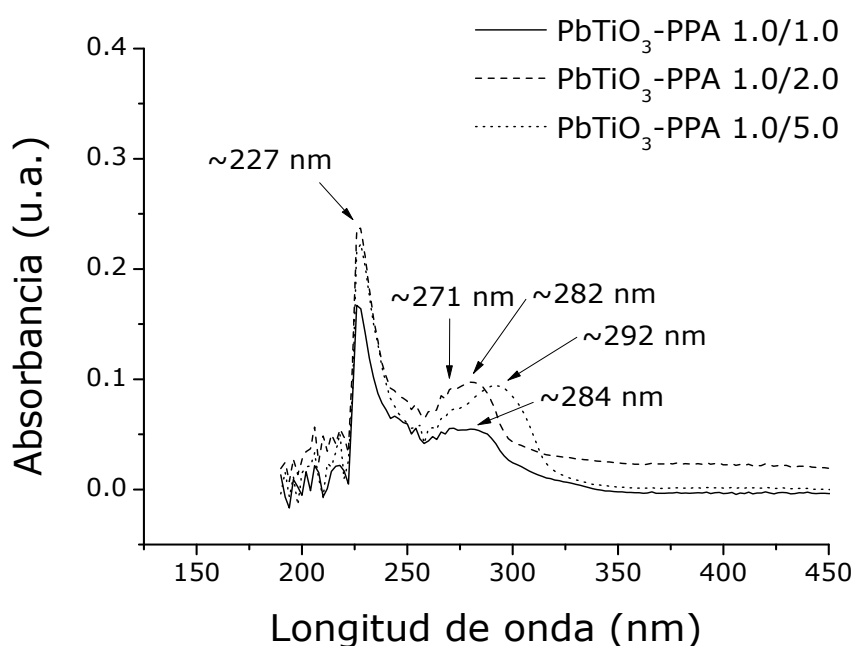


**Figura 3.4.** Estudio de la absorción en el UV-vis de los soles  $\text{PbTiO}_3\text{-MDEA } 1.0/1.0$ ,  $\text{PbTiO}_3\text{-MDEA } 1.0/2.0$  y  $\text{PbTiO}_3\text{-MDEA } 1.0/5.0$ .

Esto podría estar indicando la formación de una nueva especie en disolución, en la que se viera implicado el MDEA, con máximos de absorción distintos a los que presentan los compuestos de partida. Estos resultados están soportados por las imágenes de la tabla 3.2, donde el sol de PT fotoactivado con MDEA presenta una coloración muy distinta de la del sol de PT, y por el hecho de que un envejecimiento del sol intensifique el color pardo rojizo inicial, por lo que parece favorecer la reacción y la formación de esta supuesta nueva especie. Igualmente se observó que el máximo de absorción sufre un ligero desplazamiento hacia una mayor longitud de onda cuando se incrementa la cantidad de fotoactivador en el sistema, siendo este desplazamiento más marcado cuando la relación molar es 1.0/5.0. Además,

es la relación molar 1.0/5.0 de  $\text{PbTiO}_3$ /MDEA la que mayor intensidad de absorción presenta.

Para el sol de PT-PPA los resultados están representados en la figura 3.5. En este caso, no existe una relación directa entre cantidad de fotoactivador e intensidad de absorción, como ocurría con el sistema con MDEA. Para el sistema PT-PPA, el máximo a  $\sim 227$  nm no se desplaza al incrementarse el contenido de fotoactivador, pero sí los máximos a  $\sim 284$  nm (en la relación molar 1.0/1.0) y a  $\sim 282$  nm (en la relación molar 1.0/2.0) que aparecen a longitudes de onda más altas,  $\lambda \sim 292$  nm. La adición de PPA en las relaciones molares 1.0/2.0 y 1.0/5.0 de  $\text{PbTiO}_3$ /PPA resulta en un pequeño aumento de la absorción UV, muy similar para ambas relaciones molares, respecto a la absorción en la relación molar 1.0/1.0. Otra diferencia entre el sistema PT-PPA y el sistema PT-MDEA es que en estos soles de PT-PPA el máximo a  $\sim 271$  nm parece que no desaparece, lo que sugeriría una mínima interacción química entre el compuesto PPA y los reactivos del sol. Esto parece estar soportado por las imágenes de la tabla 3.2, donde no se observa un cambio de coloración tan drástico en el sol de PT-PPA envejecido como el apreciado en el sol de PT-MDEA.



**Figura 3.5.** Estudio de la absorción en el UV-vis de los soles  $\text{PbTiO}_3$ -PPA 1.0/1.0,  $\text{PbTiO}_3$ -PPA 1.0/2.0 y  $\text{PbTiO}_3$ -PPA 1.0/5.0.

La comparación de los espectros de absorción de los soles fotoactivados muestra que el sol fotoactivado con MDEA en la relación molar 1.0/5.0 presenta una intensidad de absorción de un orden de magnitud mayor a las intensidades obtenidas para los soles PT-MDEA preparados en relaciones molares 1.0/1.0 y 1.0/2.0 y para los soles fotoactivados con PPA, además de que desaparecen los máximos de absorción presentes inicialmente ( $\sim 270$  nm,  $\sim 283$  nm), y aparecen nuevas absorciones ( $\sim 256$  nm,  $\sim 292$  nm). Esto corrobora la hipótesis planteada anteriormente de la reacción química entre MDEA y el sol precursor de PT.

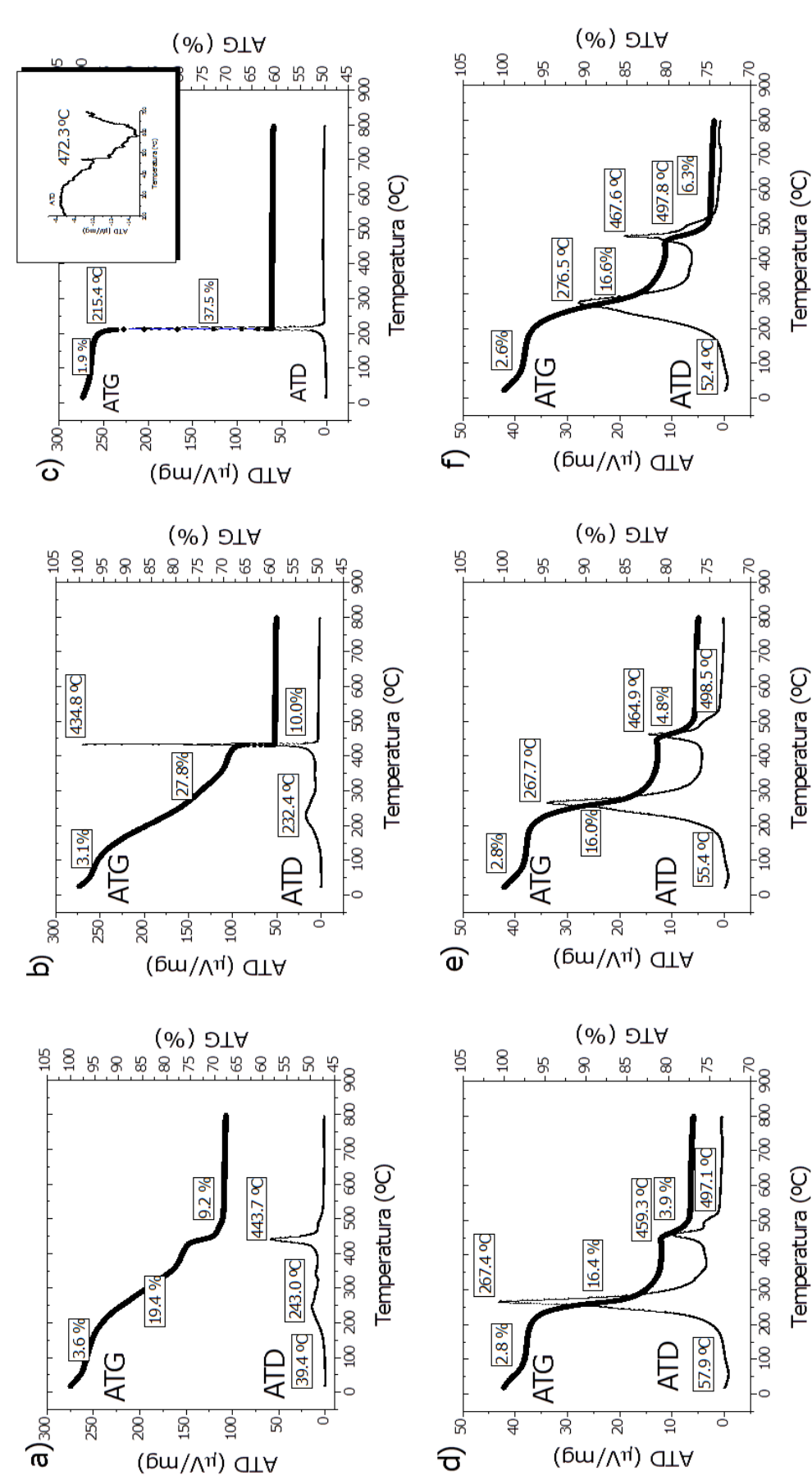
De todo lo anterior cabe concluir que el fotoactivador más efectivo es MDEA y para maximizar su efecto debe incorporarse al sol precursor de PT en una relación molar 1.0/5.0 de  $\text{PbTiO}_3$ /MDEA.

### **3.2.2.2. Conversión térmica de los soles precursores de $\text{PbTiO}_3$ fotoactivados**

Con el fin de identificar los procesos que tienen lugar durante el tratamiento térmico de los soles fotoactivados en las distintas relaciones molares y comprobar la completa eliminación de los orgánicos introducidos en el sistema se llevó a cabo un estudio mediante análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial. La figura 3.6 recoge la descomposición térmica de los soles PT-MDEA y PT-PPA en las relaciones molares 1.0/1.0, 1.0/2.0 y 1.0/5.0 de  $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador.

La mayoría de los soles muestran a temperatura por debajo de  $200^\circ\text{C}$  un primer pico endotérmico asociado a una reducida pérdida de masa entre 3-6% debido a la presencia de restos de etanol, con el que se diluye el sol precursor, y de isopropanol proveniente del reactivo de titanio. Entre  $200$ - $400^\circ\text{C}$  los picos exotérmicos se deben a la pirolisis y combustión de los orgánicos y el último pico exotérmico, que no lleva asociado pérdida de masa, se corresponde con la cristalización de  $\text{PbTiO}_3$ .

Todos los soles fotoactivados con MDEA (figuras 3.6a, 3.6b y 3.6c) tienen en

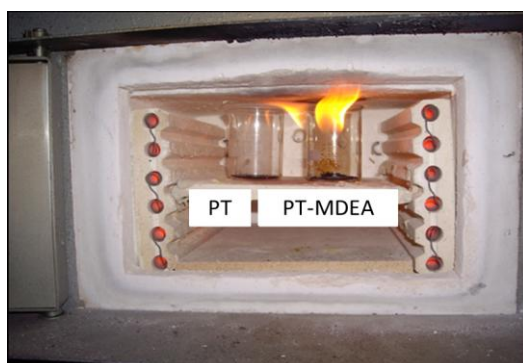


**Figura 3.6.** Estudio de la descomposición térmica (ATG/ATD) en atmósfera dinámica de oxígeno del polvo obtenido de los soles 0.1 M en etanol de PbTiO<sub>3</sub>-MDEA en relación molar PbTiO<sub>3</sub>/fotoactivador a) 1.0/1.0, b) 1.0/2.0 y c) 1.0/5.0 y PbTiO<sub>3</sub>-PPA en relación molar PbTiO<sub>3</sub>/fotoactivador d) 1.0/1.0, e) 1.0/2.0 y f) 1.0/5.0 después de su secado a 100°C.

común que la mayor pérdida de peso del sistema tiene asociado un proceso exotérmico que libera gran cantidad de energía en un intervalo de temperaturas muy estrecho.

Esta anomalía exotérmica se desplaza a menor temperatura cuando se incrementa el contenido de fotoactivador, observándose un acusado descenso de la temperatura del máximo, más de  $200^\circ\text{C}$  (desde  $\sim 444^\circ\text{C}$  hasta  $\sim 215^\circ\text{C}$ ), en el caso de la relación molar 1.0/5.0. Dicha anomalía presenta un aumento de cantidad de energía implicada cuando el sistema PT-MDEA se prepara en altas relaciones molares de  $\text{PbTiO}_3/\text{MDEA}$ .

La gran cantidad de energía liberada en este proceso exotérmico podría ser debida a un fenómeno de autoignición, publicado para sistemas que contienen gran cantidad de orgánicos y compuestos nitrogenados (ver figura 3.7) <sup>191-194</sup>.



**Figura 3.7.** Imagen del fenómeno de autoignición del sol de  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA 1.0/5.0.

En la literatura se habla de un método denominado combustión automantenida vía sol-gel ("sol-gel self-combustion method") que ha sido utilizado para preparar nanopulvos de compuestos con estructura perovskita a temperaturas bajas <sup>192, 193, 195-200</sup>. Ventajas adicionales de este método de procesado son la utilización de precursores baratos, una preparación sencilla y la obtención de polvos nanocristalinos homogéneos. Este procedimiento utiliza reactivos metálicos basados en citratos y nitratos de forma que durante el tratamiento térmico de cristalización se alcanza un punto de ignición en el que el material comienza a arder. Esta combustión automantenida permite eliminar rápidamente los orgánicos del sistema y que

se produzca la cristalización de los óxidos en un período muy corto de tiempo. En el estudio ATG/ATD de materiales preparados por esta técnica se ve un patrón de descomposición térmica similar: un primer pico endotérmico de baja intensidad a temperaturas en torno a  $100^\circ\text{C}$  donde se pierden agua y alcoholes de bajo punto de ebullición, a continuación se observan picos exotérmicos muy intensos asociados a fuertes pérdidas de peso debidos a una reacción oxidación-reducción que tiene lugar entre los nitratos y citratos, donde se pierde la mayor parte de materia orgánica y se desprenden  $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}_x$  ( $x=1,2$ ) y  $\text{CO}_2$ , para finalizar con la anomalía exotérmica correspondiente a la cristalización del material. En nuestro sistema, y por similitud a la ruta de los citratos, la energía liberada por el mismo durante el proceso fuertemente exotérmico que se produce durante el tratamiento térmico del material permitiría reducir el aporte de energía externo necesario para la cristalización del titanato de plomo.

En todos los soles fotoactivados con MDEA la pérdida de masa y la cristalización tienen lugar a temperaturas menores de  $500^\circ\text{C}$ . La temperatura del pico exotérmico disminuye al aumentar el contenido en MDEA hasta llegar a los  $215^\circ\text{C}$  en el caso del sol PT-MDEA preparado por adición del fotoactivador en una relación molar 1.0/5.0. La temperatura de cristalización también se reduce a  $\sim 472^\circ\text{C}$  para este mismo sol (en la imagen integrada en la figura 3.6c se observa la transición paraeléctrica-ferroeléctrica a esta temperatura). Como se observa, el patrón de descomposición de los soles PT-MDEA es muy diferente del patrón de descomposición del sol de PT sin fotoactivar (figura 3.3a), donde la materia orgánica se pierde en todo el rango de temperatura y la intensidad de los picos exotérmicos es de uno (para la relación molar 1.0/1.0) y hasta casi de dos órdenes de magnitud inferior (para las relaciones molares 1.0/2.0 y 1.0/5.0).

En el caso de los soles fotoactivados con PPA (figuras 3.6d, 3.6e y 3.6f) la relación molar  $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador no afecta apreciablemente al patrón de conversión térmica y el pico exotérmico asociado a la cristalización de  $\text{PbTiO}_3$  siempre tiene lugar a temperaturas en torno a  $500^\circ\text{C}$  ( $\sim 497.1^\circ\text{C}$  para la relación molar 1.0/1.0,  $\sim 498.5^\circ\text{C}$  para la relación molar 1.0/2.0 y  $\sim 497.8^\circ\text{C}$

para la relación molar 1.0/5.0). Esta temperatura es similar a la temperatura de cristalización detectada en la curva de ATD del sol de PT sin fotoactivar,  $\sim 503^\circ\text{C}$  (figura 3.3a).

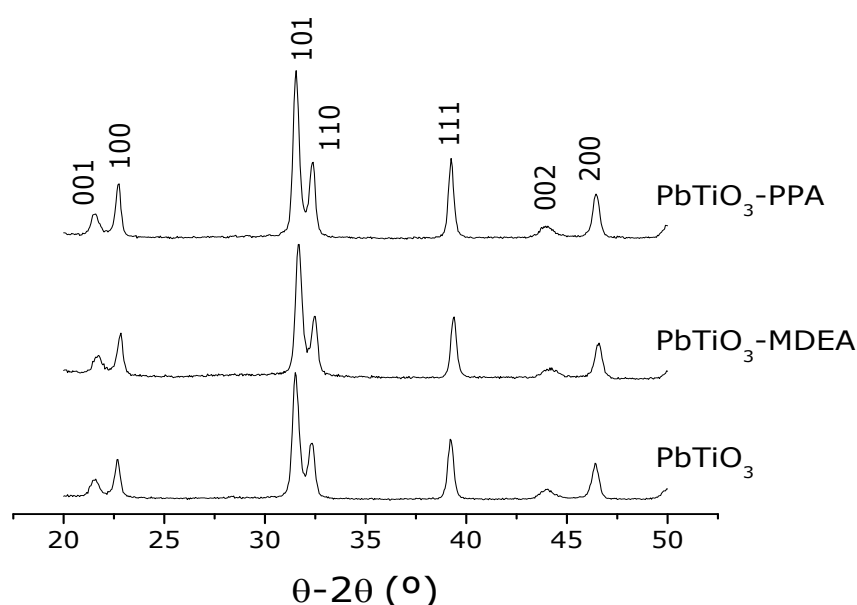
Por lo tanto, si se tiene en cuenta que, por una parte, el pico asociado a la eliminación de la mayor parte de contenido orgánico se desplaza a menor temperatura al incorporar el fotoactivador MDEA en mayor relación molar (dicho pico exotérmico aparece a una temperatura de  $\sim 215^\circ\text{C}$  en la relación molar 1.0/5.0 frente a  $\sim 444^\circ\text{C}$  en la relación molar 1.0/1.0), lo que pone de manifiesto que una mayor cantidad de MDEA en el sistema favorece la eliminación de los residuos orgánicos en el sistema y, por otra parte, que el fenómeno de autoignición que se produce debido a la presencia de reactivos nitrogenados, en similitud a la ruta de los citratos, probablemente facilita la formación de la perovskita ferroeléctrica a menor temperatura debido a que el propio sistema químico se está autoabasteciendo energéticamente, podemos decir que la fotoactivación del sistema PT con MDEA permite la preparación de  $\text{PbTiO}_3$  a menor temperatura. Esto se traduce en una reducción de la temperatura de fabricación de las láminas de  $\text{PbTiO}_3$ , que es el principal objetivo de esta tesis.

### 3.2.3. Estructura cristalina de los polvos derivados de los soles de $\text{PbTiO}_3$

Un tratamiento térmico a la temperatura de  $700^\circ\text{C}$  durante 1 h en horno convencional de los soles precursores de PT da como resultado la formación de  $\text{PbTiO}_3$  con estructura tipo perovskita, como se observa en la figura 3.8. Hasta el momento previo a la cristalización, el material es una red tridimensional polimérica, y aunque se hacía referencia al sol como  $\text{PbTiO}_3$ , es importante aclarar que dicho óxido como tal no existe hasta el momento de la cristalización. Por lo tanto, se debe someter a los soles a un tratamiento a alta temperatura para comprobar si el polvo cristalino resultante presenta la estructura perovskítica deseada.

Es muy importante que la adición de los compuestos fotoactivadores permita

la obtención de la fase perovskita y no favorezca la presencia de fases secundarias no deseadas. La figura 3.8 recoge los difractogramas de los polvos derivados de los soles PT, PT-MDEA y PT-PPA después de su tratamiento térmico a  $700^\circ\text{C}$  durante una hora. Se indican en la propia figura las reflexiones de planos correspondientes a la fase perovskita de titanato de plomo (JCPDS-ICDD 06-0452). Por lo tanto, en las condiciones experimentales utilizadas en esta sección el uso de los compuestos fotoactivadores permite obtener la fase ferroeléctrica perovskita pura, no observándose la formación de otras fases secundarias cristalinas.



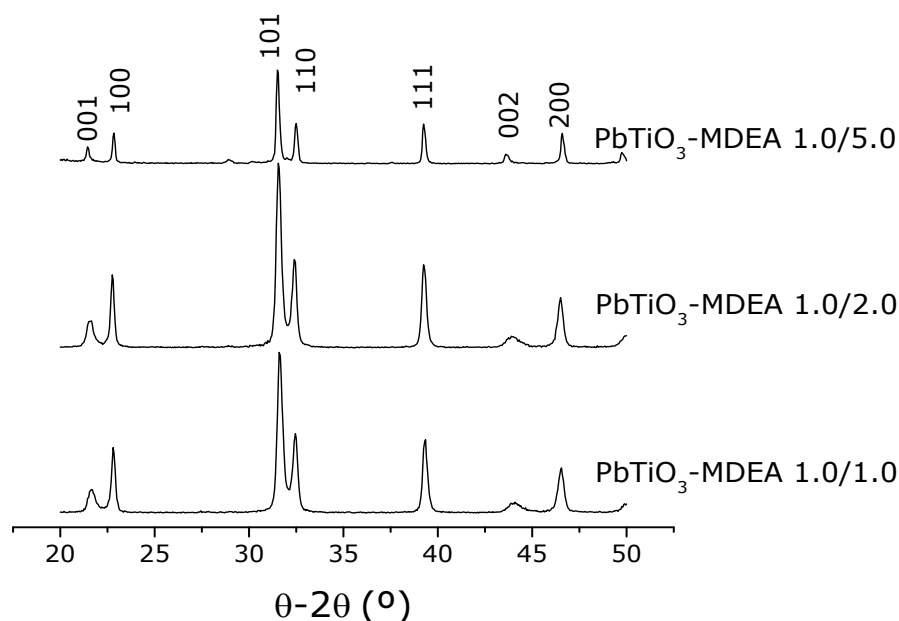
**Figura 3.8.** Patrones de difracción de rayos X del polvo obtenido de los soles  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA 1.0/0.5 y  $\text{PbTiO}_3$ -PPA 1.0/0.5 sometidos a un tratamiento térmico de  $700^\circ\text{C}$  durante 1h.

Como ya se ha visto mediante espectroscopía UV-vis y ATG/ATD, los soles preparados en la relación molar 1.0/5.0 presentan propiedades con una diferencia muy marcada respecto a los demás, de modo que se hace necesario un estudio mediante DRX de la formación de las fases cristalinas en los polvos derivados de los soles fotoactivados que incorporan diferentes relaciones molares de  $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador.

Las figuras 3.9 y 3.10 recogen los patrones de difracción del polvo derivado de los soles de PT fotoactivado con ambos tipos de fotoactivadores



incorporados en el sistema en diversas relaciones molares de  $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador. Así, a la vista de estas figuras, el incremento de la cantidad de fotoactivador hasta una relación molar máxima de  $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador 1.0/5.0 no parece tener efectos negativos sobre la formación de la fase cristalina de  $\text{PbTiO}_3$  con estructura tipo perovskita.

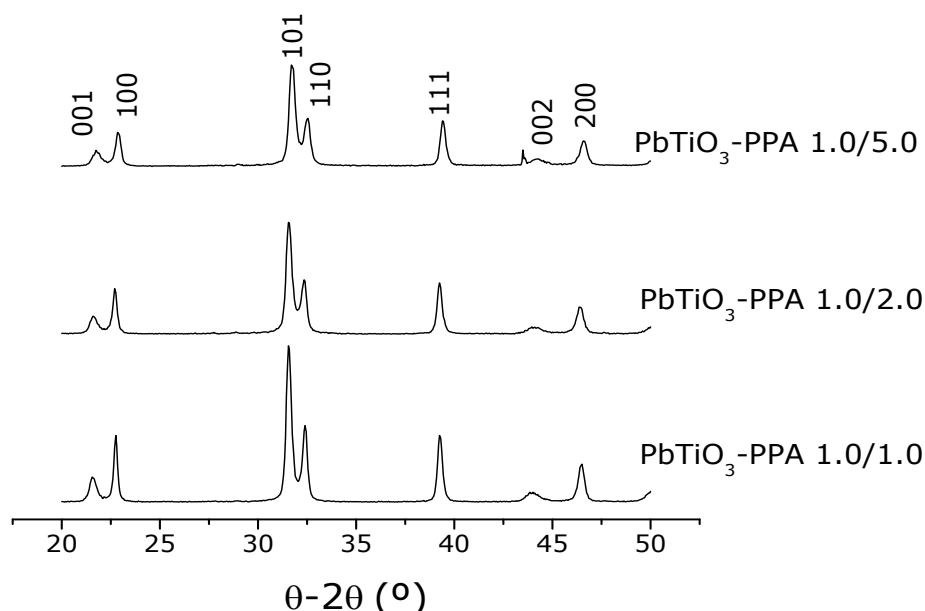


**Figura 3.9.** Patrones de difracción de rayos X del polvo obtenido al tratar térmicamente a  $700^\circ\text{C}/1\text{h}$  los soles de  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA con distintas relaciones molares: 1.0/1.0, 1.0/2.0 y 1.0/5.0.

Los polvos resultantes de los distintos soles presentan una estructura de perovskita y no se detectan otras fases secundarias a las temperaturas de cristalización utilizadas en este estudio,  $700^\circ\text{C}$ . Según se ha visto en las curvas ATG/ATD, a  $500^\circ\text{C}$  ya ha finalizado la descomposición térmica y se ha formado la fase cristalina, de modo que a  $700^\circ\text{C}$  se obtienen las reflexiones de planos correspondientes a la fase ferroeléctrica perovskita.

Así, la formación de la fase perovskita tiene lugar para todas las relaciones molares aquí estudiadas, independientemente de la naturaleza del fotoactivador utilizado. Por lo tanto, la incorporación de estos compuestos orgánicos (los fotoactivadores MDEA y PPA) a los soles precursores no parece

inhibir la formación de la perovskita ni contribuir a la formación o estabilización de fases secundarias no deseadas cuando el material se procesa en forma de polvo mediante tratamientos térmicos convencionales.



**Figura 3.10.** Patrones de difracción de rayos X del polvo obtenido al tratar térmicamente a  $700^\circ\text{C}/1\text{h}$  los soles de  $\text{PbTiO}_3$ -PPA con distintas relaciones molares: 1.0/1.0, 1.0/2.0 y 1.0/5.0.

Como conclusión a esta sección, el estudio de los soles y los polvos cristalinos derivados de éstos mediante espectroscopía UV-vis, análisis térmico (ATG-ATD) y difracción de rayos X sugiere que el MDEA podría ser un fotoactivador muy apropiado para la preparación de láminas de titanato de plomo por la técnica PCSD a temperaturas bajas. Por una parte, debido al efecto de la autoignición que experimenta el sistema al incorporar MDEA y que le aporta energía de forma intrínseca, contribuyendo así a la cristalización del óxido. Por otra, por el fuerte incremento de la absorción de luz UV-visible que se produce, lo que se espera sea altamente efectivo durante la etapa de irradiación en la preparación de las láminas por PCSD, para que se facilite la formación de la película ferroeléctrica a baja temperatura.

Un material en forma de lámina delgada presenta propiedades que difieren de las que presenta en forma de cerámica densa, básicamente debido a que

es depositado sobre un sustrato que influye en sus propiedades, a la alta relación superficie/volumen que presenta y a las tensiones que se originan durante el tratamiento térmico. Por este motivo, es necesario realizar un estudio en profundidad para láminas de  $\text{PbTiO}_3$  preparadas a partir de sol fotoactivado con MDEA incorporando el fotoactivador en la relación molar 1.0/5.0 de  $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador, puesto que los resultados aquí discutidos indican que es éste el precursor más adecuado para conseguir el depósito de películas ferroeléctricas de  $\text{PbTiO}_3$  a bajas temperaturas. De todas formas, sería interesante estudiar también las propiedades de las láminas de  $\text{PbTiO}_3$  preparadas a partir de sol fotoactivado con PPA en la misma relación molar para confirmar que MDEA es también un fotoactivador más apropiado que PPA cuando se trata de obtener láminas de  $\text{PbTiO}_3$  a baja temperatura con buenas prestaciones como ferroeléctrico.

### 3.3. Láminas delgadas ferroeléctricas de $\text{PbTiO}_3$ preparadas a partir de los precursores sol-gel fotosensibles

A partir de los soles PT-MDEA y PT-PPA en la relación molar  $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador de 1.0/5.0 considerada como óptima según los estudios mostrados en las secciones anteriores, se estudió la preparación de láminas cristalinas de  $\text{PbTiO}_3$  a baja temperatura utilizando calentamiento por RTP, e irradiando previamente con luz UV (técnica de PCSD) y sin irradiar. De esta forma se pretende determinar si estos soles fotosensibles son efectivos para la preparación de láminas delgadas ferroeléctricas a temperaturas bajas compatibles con la tecnología del Si (integración en dispositivos microelectrónicos). Por otra parte, se analizó también la presencia de distintas fases cristalinas, la microestructura de la cerámica y cómo afectan la estructura cristalina y la microestructura a la ferroelectricidad de la lámina. Las características estructurales y microestructurales de estas películas se determinaron mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, y sus propiedades ferroeléctricas se evaluaron a través de la medida de ciclos de densidad de corriente y ciclos de histéresis. El estudio de las propiedades de las láminas ayudó a vislumbrar el efecto del tipo de fotoactivador que se añade al sol precursor de PT sobre la formación de fases en la lámina y su respuesta ferroeléctrica.

#### 3.3.1. Caracterización estructural mediante difracción de rayos X (DRX)

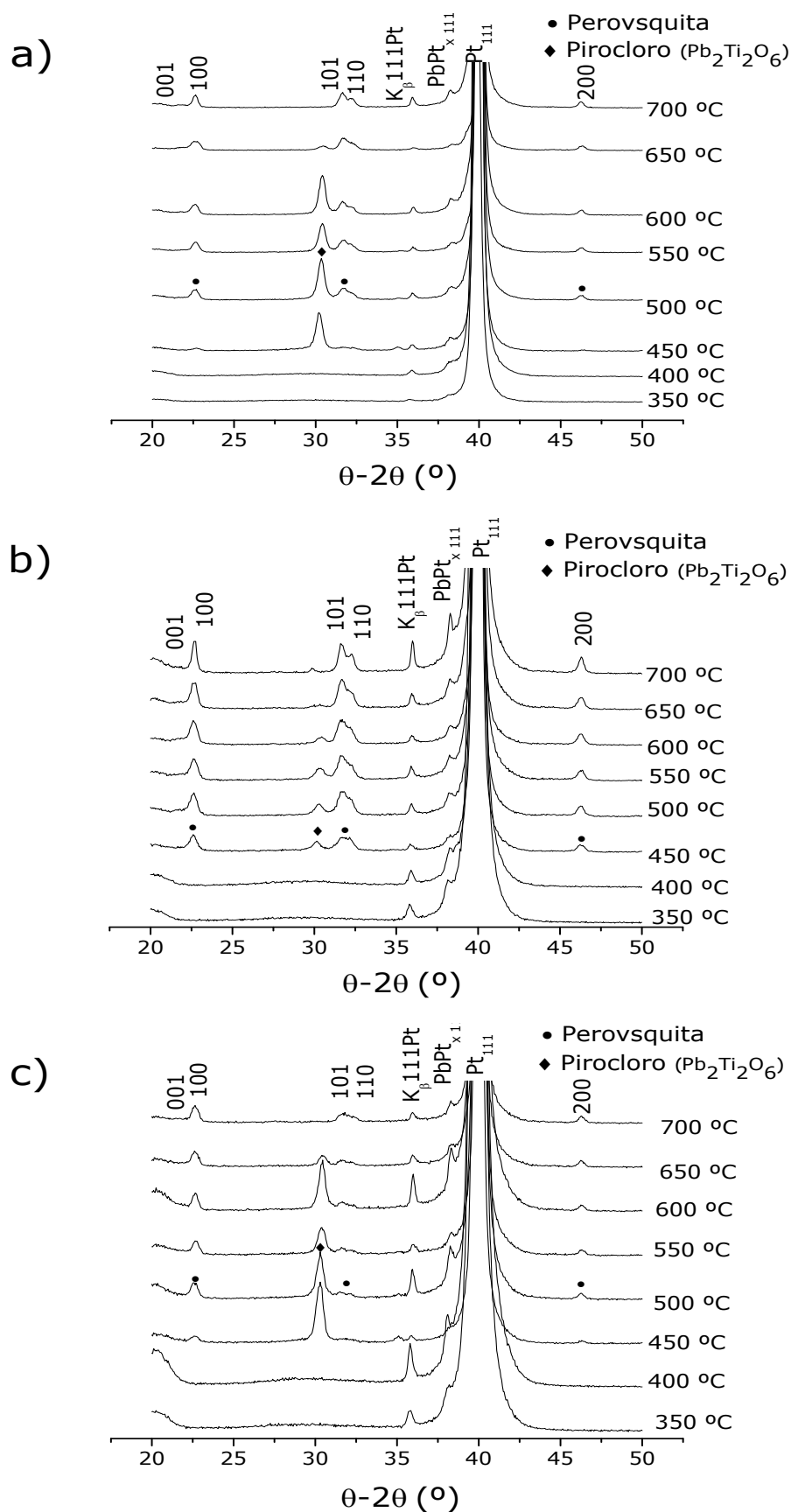
Mediante difracción de rayos X se han determinado las fases cristalinas que se forman a distintas temperaturas en las láminas. Se llevó a cabo un estudio térmico en las láminas preparadas a partir de soles PT-MDEA y PT-PPA en el caso en que no se aplique radiación UV. Con esto se pretende analizar la influencia del tipo de fotoactivador que se incorpora al sol de PT en el desarrollo con la temperatura de las distintas fases cristalinas en la lámina, independientemente del efecto de la irradiación con luz UV.

Para ello, se prepararon láminas delgadas a partir de soles PT, PT-MDEA y

PT-PPA sobre sustratos de  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/(100)\text{Si}$ . Sobre estas láminas se realizaron tratamientos térmicos rápidos a temperaturas entre  $350^\circ\text{C}$  y  $700^\circ\text{C}$  en atmósfera de oxígeno y sin aplicar irradiación UV. La figura 3.11 recoge los difractogramas de dichas láminas.

Las láminas preparadas a partir del sol de PT son amorfas hasta  $400^\circ\text{C}$  (figura 3.11a) y es necesario aumentar la temperatura a  $450^\circ\text{C}$  para observar la aparición de reflexiones asociadas a fases cristalinas del material. A esta temperatura aparece un pico intenso a  $2\theta \sim 30^\circ$  correspondiente a la fase pirocloro ( $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ , JCPDS-ICDD 26-0142); es al someter a la lámina a  $500^\circ\text{C}$  cuando aparecen además las reflexiones correspondientes a la fase perovskita ( $\text{PbTiO}_3$ , JCPDS-ICDD 06-0452). Ya el estudio térmico recogido en la sección 3.2.1.2 (figura 3.3a) confirmaba la total eliminación de materia orgánica y la cristalización del material al llegar a dicha temperatura. Sin embargo, la fase perovskita pura no se obtiene en este sistema hasta alcanzar  $650\text{-}700^\circ\text{C}$ . En general, las reflexiones detectadas de la perovskita de  $\text{PbTiO}_3$  son anchas y poco definidas, lo que generalmente se debe a un tamaño de grano nanométrico y a las tensiones de la película al estar soportada sobre un sustrato.

Resultados diferentes se obtienen en las láminas preparadas a partir del sol PT-MDEA (figura 3.11b). A baja temperatura, entre  $350\text{-}400^\circ\text{C}$ , la existencia en todo el patrón de un fondo hace pensar en la presencia de fases amorfas. Sin embargo, en estas láminas la aparición de la fase perovskita se sitúa en  $450^\circ\text{C}$ , lo que supone adelantar la cristalización de  $\text{PbTiO}_3$  en  $50^\circ\text{C}$  en relación con el sistema del PT sin fotoactivar; además conforme aumenta la temperatura las reflexiones se hacen más estrechas y mejor definidas, indicativo de una mejora de la cristalinidad de la fase. La reflexión correspondiente a la fase pirocloro comienza a desaparecer en torno a  $600^\circ\text{C}$ . Este estudio, realizado en ausencia de irradiación UV, podría poner de manifiesto el efecto sobre la cristalización de  $\text{PbTiO}_3$  del fenómeno de autoignición que experimenta el sistema con la incorporación de MDEA, tal como demostraba el estudio térmico (ATG/ATD) recogido en la sección 3.2.2.2 (ver figura 3.6c).



**Figura 3.11.** Patrones de difracción de rayos X de las láminas de a)  $\text{PbTiO}_3$ , b)  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA y c)  $\text{PbTiO}_3$ -PPA, sin irradiación UV.

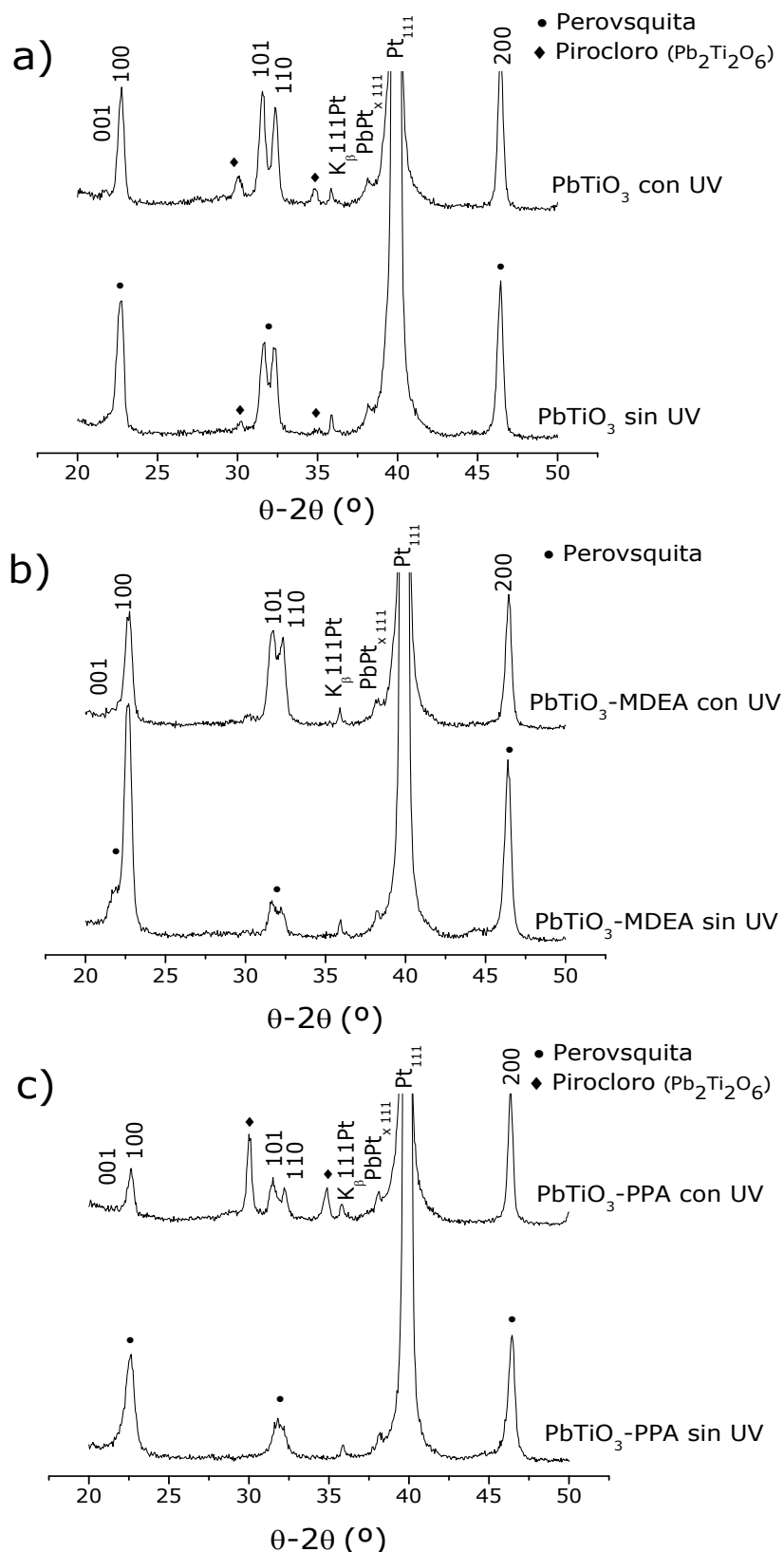
Las láminas preparadas a partir del sol PT-PPA presentan un halo amorfo a 350-400°C y el pico de la fase pirocloro aparece a 450°C (figura 3.11c). El uso del compuesto PPA no conduce a una formación tan clara de la fase perovskita a 450°C como se detecta por DRX cuando se incorpora al sistema de PT el MDEA, y es necesario un tratamiento a 500°C para observar la aparición de todas las reflexiones correspondientes a esta fase, lo que no supone una mejora en relación a la lámina preparada a partir del sol de PT sin fotoactivar. En cualquier caso, la fase secundaria pirocloro coexiste con la perovskita hasta altas temperaturas, 700°C, temperatura en la que la fase perovskita no parece presentar un alto grado de cristalinidad, al igual que sucedía en las láminas de PT sin fotoactivar.

Por tanto, el estudio térmico sobre los tres tipos de lámina parece indicar que la incorporación de MDEA al sol precursor de PT favorece la cristalización de  $\text{PbTiO}_3$  en lo referente a un mejor grado de cristalinidad y a una menor temperatura de cristalización. Puesto que el objetivo de la tesis es la preparación de láminas de titanato de plomo con respuesta ferroeléctrica a la menor temperatura posible, se propone el estudio del efecto de la radiación UV sobre la cristalización de láminas ferroeléctricas de  $\text{PbTiO}_3$ , utilizando una temperatura máxima de cristalización de 400°C, compatible con la tecnología del Si. Los tratamientos térmicos que se emplearon fueron tratamientos térmicos rápidos (RTP), muy utilizados en la fabricación de láminas delgadas ferroeléctricas, ya que se ha demostrado que minimizan la interdifusión lámina-substrato y no favorecen la estabilización de fases secundarias<sup>201</sup>.

La figura 3.12 recoge el estudio por DRX de las láminas preparadas tanto con irradiación UV como sin ella a partir de soles de PT, PT-MDEA y PT-PPA incorporando el fotoactivador en la relación molar 1.0/5.0 y sometidas a un tratamiento térmico de 400°C en un horno RTP.

En todos los casos se detectan las reflexiones correspondientes a la fase perovskita de titanato de plomo, tanto si la lámina es irradiada con luz UV como si no. No obstante, la irradiación de las láminas preparadas a partir del sol de PT no parece ser suficiente para la formación de la fase perovskita

### 3.3. Láminas delgadas ferroeléctricas de $\text{PbTiO}_3$ preparadas a partir de los precursores sol-gel fotosensibles



**Figura 3.12.** Patrones de difracción de rayos X de las láminas de a)  $\text{PbTiO}_3$ , b)  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA y c)  $\text{PbTiO}_3$ -PPA preparadas tanto con irradiación UV como sin ella, a partir de soles en una relación molar 1.0/5.0 de  $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador y tratadas térmicamente en un horno RTP a  $400^\circ\text{C}$  en atmósfera de oxígeno.



pura a la temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , observándose también la aparición de reflexiones correspondientes a la fase pirocloro no ferroeléctrica<sup>202</sup> tanto en las láminas irradiadas como en las no irradiadas (figura 3.12a). Las láminas sin irradiar de PT-PPA presentan la fase perovskita pura, mientras que las láminas irradiadas muestran la presencia de la fase pirocloro (figura 3.12c). No obstante, las reflexiones de fase perovskita en las láminas irradiadas se corresponden con picos más agudos y mejor definidos que en las láminas sin irradiar, por lo que la irradiación supone una mejora en la cristalización de la fase perovskita, a pesar de favorecer también la formación de la fase pirocloro. Esto no sucede en el caso de las películas preparadas a partir del sol PT-MDEA, donde la fase pirocloro está ausente independientemente de si éstas han sido sometidas o no a irradiación (figura 3.12b). En estas láminas, el efecto que produce la irradiación es una diferencia de textura mucho más marcada que en las de PT y PT-PPA, como se comentará más adelante.

La tabla 3.3 recoge las intensidades relativas de las reflexiones de la fase perovskita detectadas en los difractogramas de la figura 3.12, tomando como referencia las intensidades relativas correspondientes al titanato de plomo en forma de polvo policristalino (ficha 06-0452 del sistema JCPDS-ICDD). Los datos de la tabla muestran que mientras que el polvo presenta una orientación al azar con la reflexión (101) como la más intensa, el material en forma de lámina delgada presenta una orientación preferente según  $\langle 100 \rangle$ . El depósito del material sobre un substrato  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/(100)\text{Si}$  hace que la perovskita crezca con una orientación preferente en  $\langle 100 \rangle$ , ya que los substratos de Si generan tensiones de tracción sobre la lámina durante la cristalización del material, lo que favorece que el material depositado se oriente, influido por el substrato, en su misma dirección, la  $\langle 100 \rangle$ , de esta forma se minimiza la energía superficial entre el substrato y la lámina<sup>168, 203-205</sup>. Esta orientación preferente en las láminas viene además potenciada por un depósito múltiple de capas sobre el substrato, puesto que es en la intercara lámina-substrato y en la propia intercara entre diferentes depósitos donde la nucleación de la fase perovskita está favorecida, dando lugar a una nucleación heterogénea, responsable de la orientación preferente de la película<sup>206, 207</sup>.

### 3.3. Láminas delgadas ferroeléctricas de $\text{PbTiO}_3$ preparadas a partir de los precursores sol-gel fotosensibles

**Tabla 3.3.** Intensidades relativas de las reflexiones recogidas de los difractogramas correspondientes a láminas de  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA, y  $\text{PbTiO}_3$ -PPA en relación molar 1.0/5.0 preparadas tanto con irradiación con luz UV como sin ella y tratadas térmicamente a 400°C en un horno RTP en atmósfera de oxígeno.

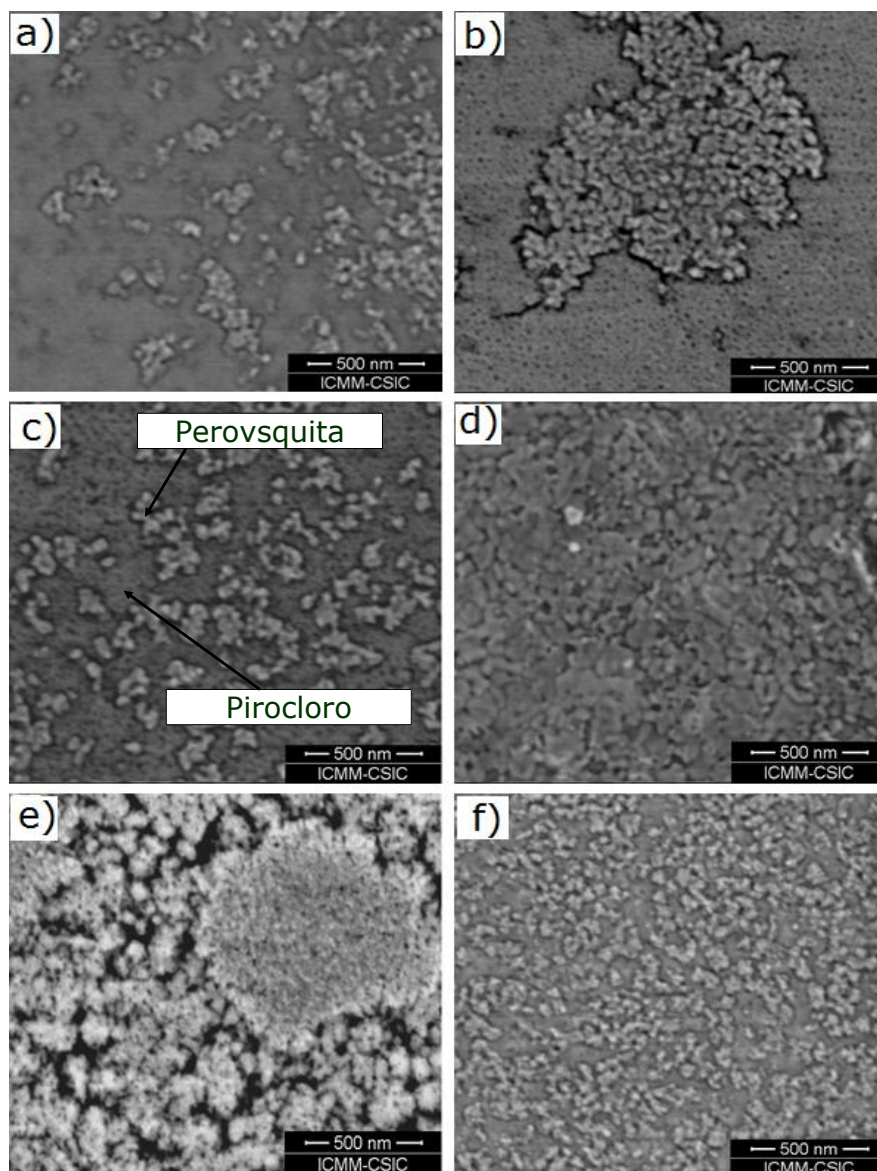
Lámina		$I_{001}$	$I_{100}$	$I_{101}$	$I_{110}$
$\text{PbTiO}_3$	Sin UV	23	100	71	67
	Con UV	71	100	99	94
$\text{PbTiO}_3$ -MDEA	Sin UV	24	100	19	17
	Con UV	73	100	94	92
$\text{PbTiO}_3$ -PPA	Sin UV	31	100	45	37
	Con UV	89	100	97	94
JCPDS-ICDD 06-0452		25	50	100	55

También se observan cambios en la textura entre las láminas sometidas a irradiación y las que no lo han sido. Mientras que las láminas no irradiadas presentan una orientación preferente muy clara según  $\langle 100 \rangle$ , dicha orientación se ve reducida en las láminas irradiadas, donde la intensidad del doblete (101/110) y de (001) aumentan en relación a la que presenta la reflexión (100). El hecho de que la orientación en la dirección  $\langle 100 \rangle$  esté menos acentuada en las láminas irradiadas debería facilitar su polarización a lo largo del eje polar "c" situado en la dirección  $\langle 001 \rangle$  y por lo tanto, la conmutación de los dominios, mejorando así la respuesta ferroeléctrica del material.

#### 3.3.2. Caracterización microestructural mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM)

La figura 3.13 muestra las imágenes obtenidas por FEG-SEM de la superficie de láminas irradiadas y sin irradiar con UV de titanato de plomo obtenidas a partir de soles de PT, PT-MDEA y PT-PPA en relación molar 1.0/5.0 y sometidas a un tratamiento térmico en un horno RTP a 400°C en atmósfera de oxígeno. En todos los casos, se pueden apreciar claramente dos zonas morfológicamente muy diferenciadas que podrían estar asociadas a las dos fases cristalinas detectadas mediante DRX: la fase perovskita y la fase pirocloro<sup>208, 209</sup>. En general, la primera mostraría una superficie granular con granos de tamaño relativamente grandes mientras que la fase secundaria

pirocloro estaría constituida por granos más pequeños. Como se observa en las figuras 3.13a y 3.13b, la presencia de fase pirocloro secundaria sería notable en las láminas de PT, y la fase perovskita aparecería en forma de agrupaciones de granos, inmersos en esta fase secundaria y morfológicamente bien diferenciada, en el caso de que la lámina haya sido irradiada.



**Figura 3.13.** Imágenes obtenidas por FEG-SEM de la superficie de las láminas de  $\text{PbTiO}_3$  a) sin irradiar, b) irradiadas,  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA c) sin irradiar, d) irradiadas y  $\text{PbTiO}_3$ -PPA e) sin irradiar y f) irradiadas en relación molar 1.0/5.0 de  $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador y tratadas a 400°C en un horno RTP en atmósfera de oxígeno.

En las láminas de PT-MDEA (figuras 3.13c y 3.13d) parece observarse una mayor presencia de fase perovskita, acentuándose si la lámina ha sido irradiada. En cambio, las láminas no irradiadas preparadas a partir de soles PT-PPA (figura 3.13e) presentan mucha porosidad, granos poco definidos y formaciones tipo roseta en su microestructura; en el caso de láminas irradiadas (figura 3.13f) aparecen las dos fases morfológicamente diferenciadas, que asociamos a la perovskita y al pirocloro, repartidas por toda la superficie, aunque la fase perovskita lo haría en menor proporción que su lámina homóloga que incorpora el fotoactivador MDEA.

Como demuestra este estudio, el fotoactivador empleado y la irradiación UV parecen afectar notablemente a la microestructura de la lámina. En cuanto a la incorporación de fotoactivadores en el sistema de PT, el MDEA parece favorecer la formación de la fase perovskita y una mayor homogeneidad en la microestructura. El hecho de que las láminas de titanato de plomo obtenidas a partir de soles de PT y PT-PPA muestren una mayor presencia de fase pirocloro detectado morfológicamente en las microestructuras de las superficies de las láminas, está también en buen acuerdo con los datos obtenidos por DRX con la temperatura (figura 3.11), que indicaban que el uso de MDEA favorecía la cristalización mayoritaria de la fase perovskita en las láminas delgadas.

Asimismo, los resultados obtenidos de la microscopía electrónica en lo que respecta al efecto de la irradiación con luz UV sobre la cristalización de la fase ferroeléctrica soportan los obtenidos en la sección anterior. Las láminas sin irradiar mostraban una orientación preferente en la dirección del plano del substrato debido a que los primeros núcleos de fase perovskita se forman en la interfaz substrato-lámina, lo que produce una nucleación heterogénea<sup>45, 210, 211</sup>.

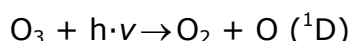
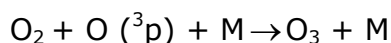
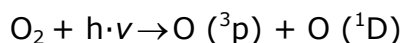
En cambio, las láminas sometidas a irradiación mostraban una orientación más aleatoria (tabla 3.3), debida a una nucleación homogénea, en la que la fase perovskita va nucleando y creciendo en todo el volumen de la película. De esta forma, la irradiación en atmósfera de oxígeno provoca la eliminación

de los orgánicos de forma más o menos simultánea a la formación de los primeros núcleos cristalinos, como ya ponía de manifiesto el estudio térmico recogido en las secciones 3.2.1.2 y 3.2.2.2, resultando en una microestructura homogénea y en una orientación al azar en la lámina, característica de sistemas policristalinos <sup>53</sup>. La irradiación permite además la cristalización de la fase perovskita en mayor grado respecto a la fase amorfa y a fases secundarias del tipo pirocloro. Las imágenes FEG-SEM de las láminas que no han sido irradiadas muestran un mayor contenido de lo que parece ser fase amorfa, con regiones muy oscuras debido a la presencia de materia orgánica residual, lo que no se observa en las imágenes de las películas que sí han sido irradiadas. Esto es consecuente con el hecho de que la irradiación UV ha favorecido la salida de materia orgánica del sistema.

### 3.3.3. Caracterización ferroeléctrica de las láminas. Medidas de ciclos de densidad de corriente AC y ciclos de histéresis

Los ciclos de densidad de corriente y de histéresis de las láminas de titanato de plomo obtenidas a partir de soles de PT, PT-MDEA y PT-PPA están representados en la figura 3.14. Las láminas sin irradiar preparadas a partir del sol de PT presentan máximos de densidad de corriente (figura 3.14a) a voltajes positivos y negativos, indicativos de conmutación de dominios ferroeléctricos, poniendo así de manifiesto el comportamiento ferroeléctrico del material. Sin embargo, el brusco aumento de la intensidad de carga a voltajes positivos altos indica la presencia de fugas. La existencia de fugas está relacionada con la disipación de carga debido a la presencia de defectos cargados en la intercara electrodo-material. Los ciclos de histéresis de dichas láminas (figura 3.14d) muestran además una alta conducción como refleja el aspecto del ciclo: poco cuadrado, con alta pendiente y con los extremos redondeados. Los fenómenos de conducción se asocian con la falta de estequiometría y la presencia de defectos cargados en el volumen de las láminas. Debido a la disipación de carga y la conducción que experimentan este tipo de películas, no son adecuadas para aplicaciones que requieran unas buenas propiedades eléctricas. En cambio, las láminas irradiadas preparadas a partir de la misma disolución precursora de PT no muestran una

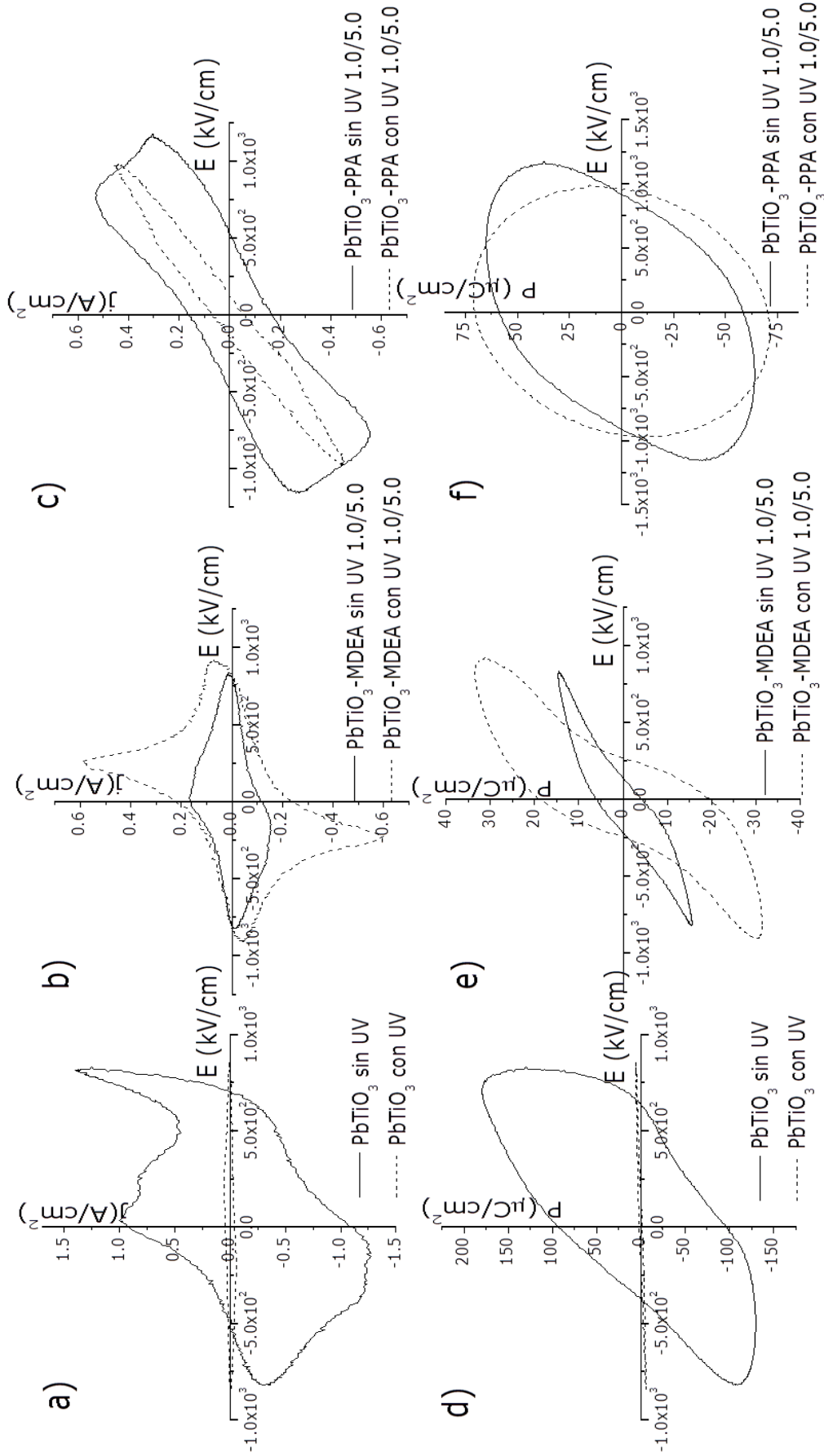
conducción apreciable. Esto indica que la irradiación en atmósfera de oxígeno ha reducido la presencia de defectos en las láminas. La irradiación con luz UV en atmósfera de  $\text{O}_2$  da lugar a la formación de ozono,  $\text{O}_3$ , y de especies activas de oxígeno,  $\text{O} (^1\text{D})$ , según el conjunto de reacciones <sup>107</sup>:



El  $\text{O}_3$  es muy oxidante, y por tanto potencia la oxidación y eliminación de los orgánicos, mientras que las especies  $\text{O} (^1\text{D})$  mejoran la estequiometría del sistema reaccionando con los óxidos no estequiométricos y reducen la presencia de vacantes y defectos en las películas. Tanto la excitación electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que tiene lugar en el sistema como consecuencia de la irradiación con luz UV, como la ozonólisis, causada por la irradiación en atmósfera de oxígeno, facilitan una pronta eliminación de los compuestos orgánicos en la lámina y afecta a las propiedades eléctricas de la lámina resultante <sup>107</sup>. El modo en que las especies activas de oxígeno reducen la presencia de fugas en la lámina se resume en que: i) reducen y eliminan la presencia de subóxidos mejorando la estequiometría, ii) reducen la densidad de defectos y vacantes de oxígeno en la película, iii) facilita la eliminación de impurezas de la lámina.

También se ha comprobado que la irradiación reduce la orientación preferente en la dirección  $\langle 100 \rangle$ , en favor de  $\langle 001 \rangle$  y el doblete  $(101/110)$ , ambas con contribución en la dirección del eje  $c$ , donde se encuentra el eje de polarización de la perovskita  $\text{PbTiO}_3$ , mejorando así la respuesta ferroeléctrica de la lámina <sup>212</sup>. De este modo, la irradiación con luz UV provoca la reducción de defectos, originando láminas con menor conducción, y menos fugas, por lo que dichas láminas presentan una respuesta ferroeléctrica mejorada.

En lo que respecta a las láminas preparadas a partir de sol fotoactivado con MDEA, las no irradiadas (figura 3.14b) muestran dos máximos a voltajes



**Figura 3.14.** Ciclos de densidad de corriente de las láminas de a)  $\text{PbTiO}_3$ , b)  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA y c)  $\text{PbTiO}_3$ -PPA y ciclos de histéresis de las láminas de d)  $\text{PbTiO}_3$ , e)  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA y f)  $\text{PbTiO}_3$ -PPA preparadas tanto con irradiación UV como sin ella en relación molar 1.0/5.0 de  $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador a  $400^\circ\text{C}$  en atmósfera de oxígeno. No se usa la misma escala para facilitar la visualización de los resultados.

positivos y negativos de mayor intensidad que las láminas irradiadas de PT (figura 3.14a), lo que indica una mayor proporción de material que conmuta y por lo tanto, mayor presencia de fase ferroeléctrica. De esta forma, la presencia de MDEA en el sol precursor incrementa el contenido de fase perovskita ferroeléctrica en las láminas, y por tanto su funcionalidad. Al no aplicarse radiación UV en estas láminas los buenos resultados ferroeléctricos obtenidos no pueden deberse al papel del MDEA como fotoactivador, sino más bien serían el resultado del fenómeno de autoignición que experimenta el sistema que contiene MDEA, que contribuye a que la cristalización de la fase ferroeléctrica se vea favorecida y a una mejora en la homogeneidad microestructural de las láminas, como se ha puesto de manifiesto en las secciones anteriores. Si las películas se preparan con el sol de PT-MDEA y son sometidas a irradiación con UV, los extremos del ciclo P-E son más redondeados (figura 3.14e), lo que indica un ligero aumento de la conducción. No obstante, la densidad de corriente aumenta desde  $J \sim 0.15 \text{ A/cm}^2$  hasta  $J \sim 0.6 \text{ A/cm}^2$  (ver figura 3.14b), de ahí que la polarización aumente considerablemente (figura 3.14e). Esto es una clara evidencia del incremento del contenido de fase perovskita ferroeléctrica en estas láminas irradiadas.

Las láminas preparadas a partir de sol precursor fotoactivado con PPA muestran mucha conducción, tanto las irradiadas como las no irradiadas (figura 3.14c y 3.14f). Esto se deduce de la inclinación de los ciclos J-E (figura 3.14c) y de la forma redondeada en los extremos de los ciclos P-E (figura 3.14f). Los ciclos de láminas de PT-PPA no muestran máximos de densidad de corriente, lo que evidencia la ausencia de ferroelectricidad. Las imágenes obtenidas por FEG-SEM de las figuras 3.13e y 3.13f ya mostraban la mayor presencia de fase secundaria pirocloro y fase amorfa, además de una superficie inhomogénea, incluso con estructuras de tipo roseta en el caso de láminas no irradiadas. Además, el estudio de las distintas fases cristalinas mostraba la aparición de la fase secundaria pirocloro y de la fase ferroeléctrica perovskita en un menor grado de cristalinidad que en el sistema fotoactivado con MDEA. De modo que la presencia del PPA en el sol precursor de PT no conduce a la obtención de láminas con propiedades

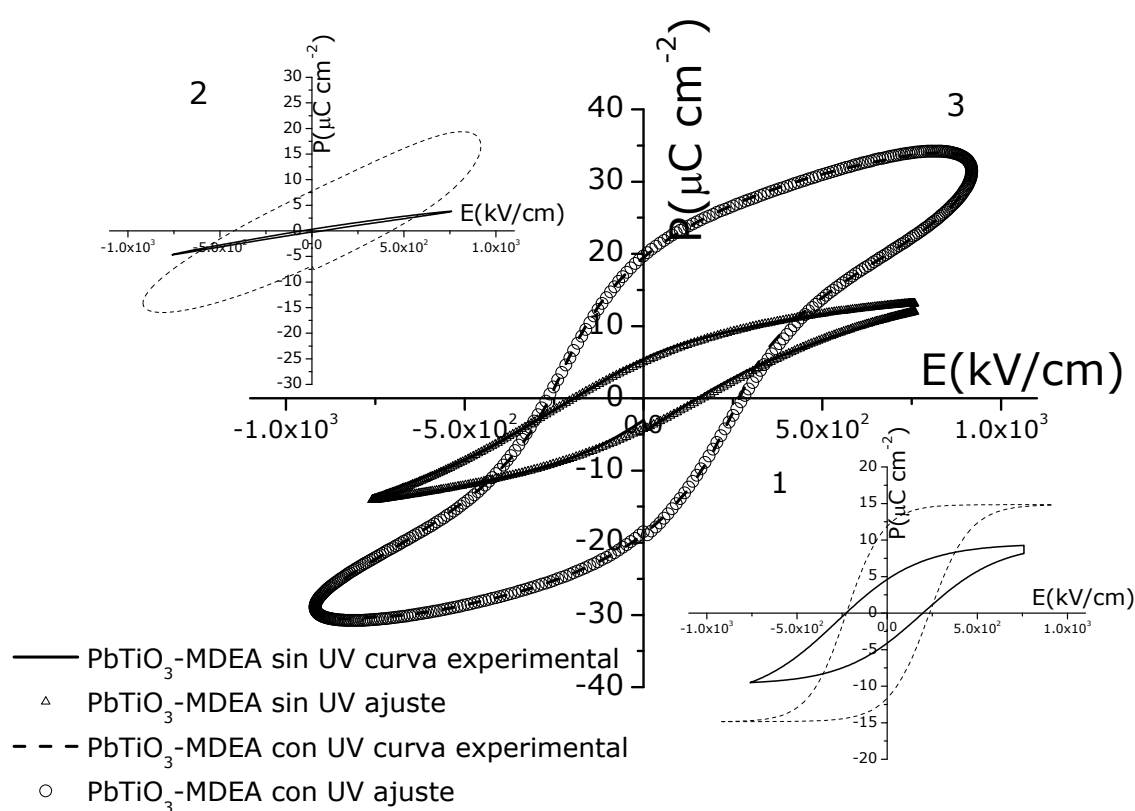


ferroeléctricas adecuadas para su uso en dispositivos microelectrónicos a pesar de que, en su papel como fotoactivador, incrementa la intensidad de luz UV absorbida (figuras 3.2 y 3.5). El sistema PT-PPA no experimenta el proceso de autoignición que se observa en el PT-MDEA, como indica el perfil térmico, y además en el sistema PT-PPA la eliminación de los orgánicos no está tan favorecida como en PT-MDEA, pudiendo quedar en la película residuos orgánicos que perjudican la respuesta ferroeléctrica de las láminas. Como además la adición de PPA en el sistema no resulta en un aumento de la absorción de luz UV tan marcado como la adición de MDEA, la formación de ozono y especies activas de oxígeno no está tan favorecida, lo que implica que puedan quedar vacantes y defectos cargados en la película, junto a una falta de estequiometría en el óxido formado. Todo esto contribuye a que la respuesta ferroeléctrica de las láminas de PT-PPA sea inadecuada.

Son las láminas irradiadas preparadas a partir de sol de PT-MDEA las que mejores propiedades ferroeléctricas presentan. En estas láminas, tanto el fenómeno de la autoignición como el incremento en la absorción UV, ambos resultado de la incorporación de MDEA en el sistema, contribuyen a la obtención de una respuesta ferroeléctrica sin fenómenos de fugas ni conducción asociados y con altos valores de polarización y menores valores de campo coercitivo, requerimientos óptimos para su utilización en dispositivos microelectrónicos tales como NVFeRAMs o DRAMs.

Es bien conocido que la preparación de láminas delgadas basadas en titanato de plomo a partir de soles obtenidos mediante la técnica sol-gel conlleva la formación de defectos cargados, como pueden serlo vacantes de oxígeno. Si los defectos cargados quedaran atrapados en los bordes de grano y paredes de dominio, la conmutación de dominios se vería impedida por la falta de movimiento de las paredes. Estos dominios permanecerían anclados por lo que no conmutarían, no obstante también contribuirían a la polarización medida en los ciclos de histéresis. Por este motivo, para dar un valor de polarización debida exclusivamente a la conmutación de los dominios es necesario realizar la compensación de los ciclos <sup>173, 175</sup>.

Así, se hizo una compensación del ciclo para las láminas que incorporaban MDEA en relación molar  $\text{PbTiO}_3/\text{MDEA}$  de 1.0/5.0 tanto irradiadas como sin irradiar a través de un programa informático diseñado por miembros del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC). El ciclo compensado (imagen 1 insertada en la figura 3.15) proporciona valores de polarización remanente y campo coercitivo de  $P_r \sim 11.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $E_c \sim 235 \text{ kV}/\text{cm}$  para las láminas irradiadas y de  $P_r \sim 4.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $E_c \sim 194 \text{ kV}/\text{cm}$  para las láminas no irradiadas.



**Figura 3.15.** Ciclos de histéresis ferroeléctrica de las láminas de  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA 1.0/5.0 irradiadas y sin irradiar con luz UV (1) contribución de la conmutación, (2) contribución de no conmutación y (3) curva experimental y ajuste.

Es lógico que la polarización de la lámina irradiada sea mayor puesto que, por una parte, el tamaño de grano, según se ve en la figura 3.13d es mayor, y un incremento en el tamaño de grano da lugar a valores más altos de polarización remanente <sup>213</sup>, y por otro lado, también lo es el contenido de fase ferroeléctrica. Estos datos reflejan cómo la irradiación sobre las láminas

preparadas mediante la fotoactivación de los soles precursores con MDEA permite la obtención de películas con buenas propiedades ferroeléctricas. La irradiación en atmósfera de oxígeno también mejora la cristalinidad y estequiometría de las láminas y reduce los defectos en las mismas <sup>107, 110, 115</sup>.

En la literatura no se han encontrado trabajos en los que se fabriquen láminas delgadas ferroeléctricas a temperaturas tan bajas como 400°C con una respuesta ferroeléctrica similar a la incluida en esta tesis; de hecho, los valores de polarización remanente obtenidos en láminas tratadas a temperaturas ligeramente superiores, 450°C, <sup>59, 99</sup> son similares a los que se han obtenido en este trabajo. Y lo que es más, el valor de  $P_r \sim 11.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  está en el límite de valores de polarización remanente <sup>214</sup> requeridos en las aplicaciones NVFeRAMs para la tecnología CMOS. Por lo tanto, a pesar de que estas láminas presentan valores de polarización remanente menores que aquellos obtenidos para láminas basadas en titanato de plomo tratadas a mayores temperaturas <sup>59, 98, 99, 137, 138</sup>, tienen un uso potencial para la integración en dispositivos microelectrónicos.

A modo de resumen, todos estos resultados ponen de manifiesto que con la incorporación del fotoactivador MDEA a los soles de PT en una relación molar  $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador de 1.0/5.0 se obtienen láminas con propiedades ferroeléctricas incluso a 400°C, en el caso de que éstas sean irradiadas con luz UV. El efecto de este fotoactivador en el sol de PT es doble: por una parte, la alta absorción de luz UV de los soles resultantes en el rango de los 200-300 nm, lo que otorga a los soles precursores de una fotosensibilidad óptima para su utilización en el procesado de lámina delgada a baja temperatura mediante PCSD, basado en el depósito químico de disoluciones fotosensibles combinado con la irradiación de luz UV; y por otro lado, su contenido en nitrógeno es responsable de un proceso de autoignición muy exotérmico que promueve la cristalización de la fase ferroeléctrica a menor temperatura, aportando energía al sistema intrínsecamente. De modo que la preparación de láminas según las condiciones óptimas establecidas a través del estudio de absorción UV y térmico y de la identificación de las fases cristalinas en los soles precursores fotoactivados en distintas relaciones

### 3.3. Láminas delgadas ferroeléctricas de $\text{PbTiO}_3$ preparadas a partir de los precursores sol-gel fotosensibles

---

molares y con distintos fotoactivadores, tiene como resultado la obtención de láminas de  $\text{PbTiO}_3$  con una respuesta ferroeléctrica adecuada, que las hace aptas para su utilización en dispositivos microelectrónicos.

### 3.4. Resumen

1. Se han preparado láminas delgadas ferroeléctricas de  $\text{PbTiO}_3$  a  $400^\circ\text{C}$  mediante la técnica de "Photo-Chemical Solution Deposition", PCSD, que combina la utilización de soles/disoluciones fotosensibles y de luz UV.
2. La fotoactivación de los soles se ha llevado a cabo con dos compuestos fotosensibles de distinta naturaleza química: una amina, (N-metildietanolemina, MDEA) y un aldehído, (propionaldehído, PPA) que han sido seleccionados por su baja toxicidad, su adecuada compatibilidad con el sistema sol-gel en estudio y sus elevados coeficientes de absorción molar en la zona de irradiación utilizada (222 nm).
3. El sistema PT-MDEA presenta una absorción UV muy superior al sistema PT-PPA, de hasta un orden de magnitud mayor para grandes contenidos de fotoactivador; además, la descomposición térmica de los orgánicos durante el tratamiento térmico finaliza a menor temperatura cuando se incorpora MDEA al sistema, con la presencia de una anomalía energética fuertemente exotérmica asociada a un proceso de autoignición que se desplaza a menor temperatura conforme aumenta el contenido de fotoactivador. De modo que la mayor absorción UV del compuesto MDEA y su eliminación a menor temperatura del sistema lo hacen mejor candidato como fotoactivador que PPA para la preparación de películas delgadas de  $\text{PbTiO}_3$  mediante PCSD a baja temperatura.
4. Mientras que el sistema PT-MDEA evoluciona con el tiempo mostrando un cambio de color intenso, indicativo de una posible reacción química entre MDEA y los reactivos del sol, el sistema PT-PPA es inestable y acaba precipitando. Esto nos ha permitido concluir que MDEA es un fotoactivador más adecuado que PPA para la fotoactivación del sol de titanato de plomo.

5. La relación molar óptima para el sistema PT-MDEA es 1.0/5.0 puesto que, por un lado, proporciona la máxima absorción de luz UV, y por otro provoca la autoignición, con un aporte energético intrínseco al sistema. Esto favorece la pronta eliminación de los orgánicos y la formación de enlaces M-O-M del óxido cerámico.
6. El sistema PT-MDEA permite obtener láminas en las que no se detectan por DRX fases secundarias, observándose sólo la formación de la fase perovskita de  $\text{PbTiO}_3$ . Las micrografías de la superficie de estas películas muestran mayor presencia de una fase granulada asociada a la perovskita. Por otro lado, la irradiación de las láminas con UV produce cambios en la textura reduciendo la orientación preferente en la dirección  $\langle 100 \rangle$ .
7. Los ciclos ferroeléctricos de las láminas de PT-MDEA muestran altos valores de polarización remanente y menores valores de campo coercitivo que las láminas derivadas de los sistemas PT y PT-PPA. Estos ciclos muestran máximos que confirman la conmutación de los dominios, siendo dichos máximos más pronunciados para las láminas sometidas a irradiación. Además, la forma de los ciclos refleja que no existen fenómenos de fuga ni de conducción asociados a las mencionadas láminas. De este modo, las películas irradiadas de PT-MDEA presentan una adecuada respuesta ferroeléctrica.
8. Las láminas de  $\text{PbTiO}_3$  obtenidas a partir de soles de  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA con una relación molar 1.0/5.0 de  $\text{PbTiO}_3$ /fotoactivador, irradiadas con luz UV y tratadas en RTP a  $400^\circ\text{C}$  muestran una respuesta ferroeléctrica bien definida con valores de  $P_r \sim 11.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $E_c \sim 235 \text{ kV}/\text{cm}$ . Estos datos son comparables a los de láminas de la misma composición preparadas a temperaturas convencionales ( $>650^\circ\text{C}$ ) con distintas técnicas de depósito.
9. El método propuesto permite la fabricación de láminas de titanato de plomo con adecuada respuesta ferroeléctrica a muy baja temperatura

(400°C). Esta temperatura de procesado es compatible con los procesos de integración actuales en la tecnología del Si (substratos semiconductores) y se sitúa en el límite superior de aplicabilidad en la emergente microelectrónica flexible (substratos poliméricos, textiles, etc).





# CAPÍTULO IV

## DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS FORMADOS EN EL PRECURSOR SOL-GEL DE $\text{PbTiO}_3$ CON MDEA



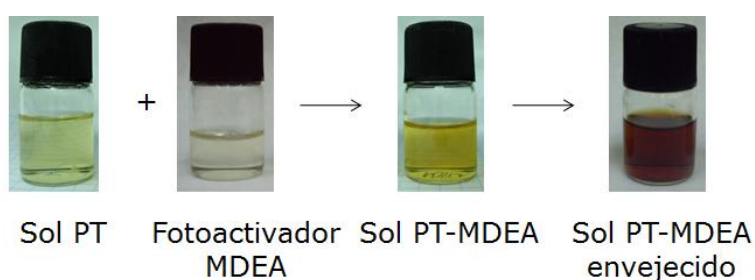
En el capítulo anterior se han preparado láminas de titanato de plomo empleando soles precursores de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  y  $\text{Pb}^{\text{II}}$  fotoactivados mediante la adición de dos compuestos fotosensibles, MDEA y PPA. Estos compuestos presentan transiciones de baja energía (como  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) cuando son irradiados con luz UV, transiciones que dependen de la naturaleza química de los enlaces presentes en la estructura de los mismos. Puede prepararse un sistema sol-gel fotosensible mediante la adición de un compuesto fotoactivador externo<sup>97, 98</sup> o mediante la síntesis de un sol fotosensible inherente<sup>99, 135</sup>. En ambos casos es necesario que se generen enlaces sensibles a la radiación UV, de modo que la irradiación lleve a la ruptura de dichos enlaces y a la cristalización del óxido. No obstante, el uso de compuestos fotoactivadores externos implica la adición de orgánicos al sistema que deben ser eliminados durante el tratamiento térmico a baja temperatura. Una eliminación incompleta de los orgánicos puede perjudicar las propiedades de la lámina resultante.

En el capítulo previo se ha estudiado la absorción UV de los soles de  $\text{PbTiO}_3$  fotoactivados con MDEA y PPA, siendo el sol fotoactivado con MDEA el que proporciona una mayor absorción. Sin embargo, no se entiende muy bien este comportamiento puesto que el coeficiente de absortividad molar de una amina es mucho menor que el coeficiente de un aldehído conjugado<sup>177</sup>. Esto hace pensar en una interacción química entre los reactivos del sol precursor y el compuesto MDEA, lo que daría lugar a la formación de nuevos complejos metálicos con la participación del MDEA que presentaran coeficientes de absortividad molar mayores que los correspondientes al sol de PT sin fotoactivar y fotoactivado con PPA y que incluso los fotoactivadores MDEA y PPA por separado.

Por otra parte, el estudio térmico del sistema PT-MDEA mostraba una anomalía exotérmica que favorecía la eliminación de materia orgánica. Dicha anomalía se desplazaba a menor temperatura cuanto mayor era la cantidad de MDEA que se incorporaba al sistema. Esto, entre otras razones ya analizadas, ha determinado que las láminas se prepararan en la relación

molar con la mayor cantidad de fotoactivador de las estudiadas. Además, las películas obtenidas a partir del sistema PT-MDEA a baja temperatura no presentaban, al contrario que para los sistemas PT y PT-PPA, apreciables cantidades de fases secundarias, sino que la formación de la fase perovskita de  $\text{PbTiO}_3$  se veía favorecida. Asimismo, las láminas de PT-MDEA preparadas mediante la técnica PCSD presentaban una mejor respuesta ferroeléctrica. De este modo, parece ponerse de manifiesto una relación entre los procesos químicos que tienen lugar en el sol con la adición de MDEA y las propiedades de las láminas resultantes. La aparición de nuevas especies fotosensibles en el sol precursor facilita la cristalización de  $\text{PbTiO}_3$  con propiedades ferroeléctricas a baja temperatura.

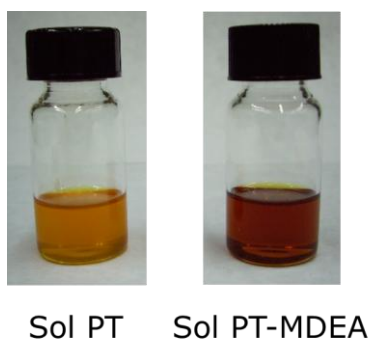
El cambio de color que experimenta el sol de PT cuando se adiciona MDEA así como la evolución del color con el tiempo que sufre el sol  $\text{PbTiO}_3$  fotoactivado con MDEA hacia tonos más oscuros e intensos, como muestra la figura 4.1, apoya la hipótesis de una interacción química entre los reactivos que componen el sol precursor y el fotoactivador MDEA. Se pensó que la misma podría verse favorecida si el fotoactivador se incorporaba en el sol junto con el resto de los reactivos y se sometía a reflujo con ellos, promoviéndose así la interacción entre los componentes del sistema y la formación de compuestos nuevos en el sistema sol-gel.



**Figura 4.1.** Variación en el color del sol de  $\text{PbTiO}_3$  cuando se le adiciona MDEA y se deja transcurrir un tiempo.

Por lo tanto, la síntesis de los soles fotoactivados se llevó a cabo de forma similar a la descrita en el capítulo anterior, pero el fotoactivador MDEA se introdujo en el sol de PT junto con el resto de los reactivos y sometiéndolos a reflujo, de esta forma se fuerza la reacción química entre el fotoactivador y

los reactivos precursores del PT. Así, se sintetizaron dos soles madre: un sol de PT sin MDEA que presentó un color amarillo y un sol de PT-MDEA preparado en relación molar 1.0/5.0 de  $\text{PbTiO}_3$ /MDEA de color rojo muy intenso (casi negro). Las fotografías de estos soles (figura 4.2) muestran cómo la incorporación del fotoactivador provoca un cambio en la coloración del sol.



**Figura 4.2.** Aspecto de los soles de  $\text{PbTiO}_3$  y  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA preparado por reflujo.

El presente capítulo se centra en la elucidación de la estructura molecular de los complejos metálicos formados por la interacción entre  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ - $\text{Pb}^{\text{II}}$  y el compuesto MDEA. Los soles fotoactivados han sido preparados haciendo reaccionar mediante reflujo el compuesto MDEA con los componentes del sol de PT. Ya en el anterior capítulo se ha visto que el uso de MDEA lleva a la obtención de láminas con una adecuada respuesta ferroeléctrica a temperaturas bajas ( $400^\circ\text{C}$ ), de modo que la formación de las nuevas especies en disolución debe estar relacionada con la mejora en la respuesta ferroeléctrica y con el adelanto en la cristalización. Por estos motivos, la determinación de la estructura molecular de los complejos metálicos formados puede ser clave para explicar la fotosensibilidad de los soles sintetizados y su relación con la disminución de la temperatura de procesamiento de las láminas ferroeléctricas, objeto de esta tesis doctoral.

#### 4.1. Determinación de la estructura molecular de los complejos metálicos formados

Para determinar las posibles especies que se pudieran formar al incorporar el fotoactivador MDEA al sol de PT, se llevó a cabo un estudio del efecto de éste

sobre los reactivos de plomo y de titanio por separado. Esto permite sistematizar y simplificar el estudio en un sistema tan complejo como es el del sol de plomo y titanio, con múltiples interacciones químicas entre todos los componentes del sistema.

##### 4.1.1. Soles precursores




El estudio del efecto del compuesto MDEA sobre los reactivos de titanio (IV) y plomo (II) se llevó a cabo preparando una serie de soles según el esquema de síntesis de la figura 2.7 del capítulo de procedimiento experimental:

- a) Sol A: Es el obtenido mediante la reacción a reflujo en atmósfera de aire de bis(acetilacetato) diisopropóxido de titanio (IV) y 1,3-propanodiol. La relación molar  $\text{Ti(IV)/HO(CH}_2)_3\text{OH}$  empleada fue 1.0/5.0. El sol resultante tiene una concentración de 1.44 M y una densidad de 1.12 g/mL.
- b) Sol B: Se obtiene mediante el reflujo en atmósfera de aire del reactivo de bis(acetilacetato) diisopropóxido de titanio (IV), 1,3-propanodiol y el fotoactivador MDEA. La relación molar empleada fue 1.0/5.0. para  $\text{Ti(IV)/HO(CH}_2)_3\text{OH}$  y 1.0/5.0 para  $\text{Ti(IV)/MDEA}$ . Este sol presenta valores de concentración y densidad de 0.99 M y 1.11 g/mL, respectivamente.
- c) Disolución C: contiene acetato de plomo (II) trihidratado disuelto en 1,3-propanodiol. La relación molar  $\text{Pb(II)/HO(CH}_2)_3\text{OH}$  empleada fue 1.0/5.0. Esta disolución se preparó mediante calentamiento de la mezcla anterior en atmósfera de aire y tiene un contenido en plomo de ~29%Pb en peso. Su densidad no pudo ser determinada por ser inestable (formación de precipitado) a temperatura ambiente.
- d) Sol D: Se obtuvo mediante la reacción a reflujo en atmósfera de aire de acetato de plomo (II) trihidratado, 1,3-propanodiol en una relación molar 1.0/5.0. de  $\text{Pb(II)/HO(CH}_2)_3\text{OH}$  y el fotoactivador MDEA incorporado en una relación molar 1.0/5.0 de  $\text{Pb(II)/ MDEA}$ . El sol D

tiene un contenido en plomo de  $\sim 15\% \text{Pb}$  en peso y una densidad de  $1.28 \text{ g/mL}$ .

El aspecto de los soles de  $\text{Ti(IV)}$  y de  $\text{Pb(II)}$ , solos y haciéndolos reaccionar con el fotoactivador MDEA se muestra en la figura 4.3. El sol A presenta un tono amarillo claro transparente, debido a la presencia del reactivo bis(acetilacetato) diisopropóxido de titanio (IV), de color inicialmente amarillo-naranja intenso mientras que el sol B muestra un color oscuro que apenas deja pasar la luz. Como se ha indicado, este fuerte cambio de coloración hace pensar en la formación de un complejo con absorción en todo el rango visible del espectro electromagnético.

La disolución del reactivo acetato de plomo (II) trihidratado en 1,3-propanodiol (disolución C) es transparente e incolora, y sin embargo, la adición del fotoactivador MDEA deriva en un sol de aspecto muy similar al sol B, de color muy oscuro y prácticamente opaco. Por lo que parece que MDEA forma complejos con los centros metálicos de sendos reactivos, responsables de esos cambios en la coloración.

Soles Ti (IV)	Soles Pb (II)	
 <p><b>Sol A</b> 1.44 M 1.12 g/mL</p>	 <p><b>Disolución C</b> 28.81%Pb en peso Inestable <math>T_{\text{amb}}</math></p>	Sin fotoactivador MDEA
 <p><b>Sol B</b> 0.99 M 1.11 g/mL</p>	 <p><b>Sol D</b> 15.03%Pb en peso 1.28 g/mL</p>	Con fotoactivador MDEA

**Figura 4.3.** Aspecto, concentración y densidad de los soles Ti-diol (A), Ti-diol + MDEA (B), Pb-diol (C) y Pb-diol + MDEA (D).

### 4.1.2. Caracterización físico-química de los soles precursores

Sobre los soles sintetizados se realizó un estudio físico-químico en profundidad mediante espectroscopía IR, espectroscopía UV-vis, análisis térmico ATG/ATD y resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN para determinar la estructura molecular de las nuevas especies formadas con la adición del compuesto MDEA.

#### 4.1.2.1. Espectroscopía infrarroja

La presencia o ausencia de ciertos grupos funcionales en los soles permite conocer la forma en que el compuesto MDEA interacciona con los reactivos de titanio y plomo. El estudio de los soles mediante espectroscopía IR se recoge en la figura 4.4. La citada figura muestra las bandas correspondientes a modos normales de vibración correspondientes al fotoactivador MDEA:  $\nu(\text{O-H}) \sim 3338\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}) \sim 2787\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}) \sim 1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  la más intensa localizada a  $\sim 1459\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-N}) \sim 1075\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{C-O}) \sim 1030$  y  $878\text{ cm}^{-1}$ .

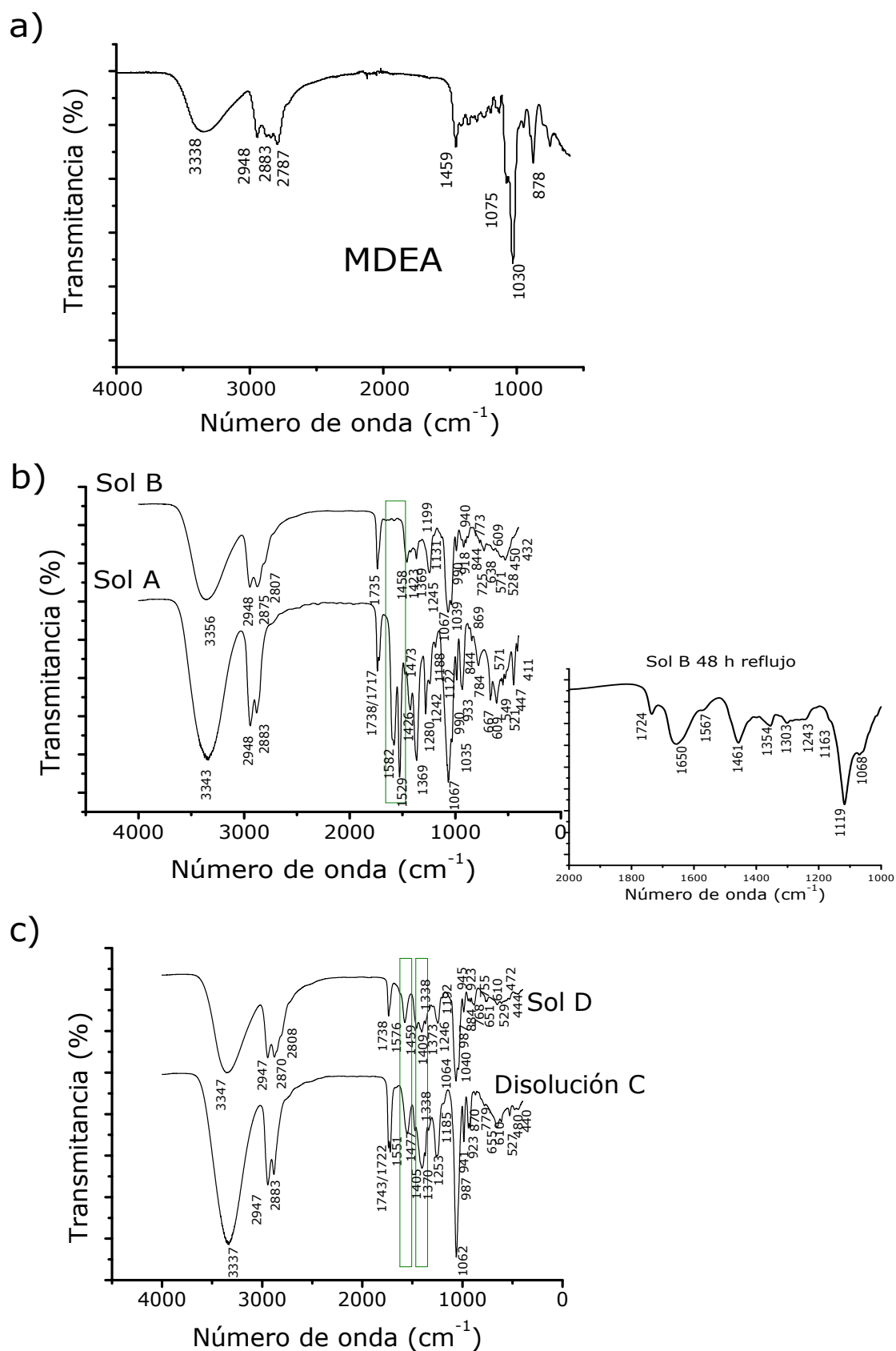
La figura 4.4b muestra las bandas de los soles A y B. En ambos soles se detectan señales correspondientes al disolvente 1,3-propanodiol:  $\nu(\text{O-H}) \sim 3343\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}) \sim 2948$  y  $\sim 2883\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{C-O}) \sim 1067\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 990\text{ cm}^{-1}$ , además de las bandas de flexión  $\delta(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$  en el rango de  $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ . En el sol A también se observan bandas del ligando acetilacetonato del reactivo de titanio <sup>215</sup>: las bandas  $\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$  y  $\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C})$  aparecen combinadas a  $\sim 1582\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1529\text{ cm}^{-1}$  (señalizadas en la figura),  $\nu(\text{C-C}) \sim 784\text{ cm}^{-1}$ , también aparecen las vibraciones  $\delta(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}) \sim 1426\text{ cm}^{-1}$  y  $1280\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-O}) \sim 1000\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{Ti-O-Ti})$  en el rango  $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ . No obstante, el doblete a  $\sim 1738/1717\text{ cm}^{-1}$ , atribuido a la tensión  $\nu(\text{C=O})$  de la forma cetónica de la acetilacetona, que aparece en el sol A pasa a ser una banda a  $\sim 1735\text{ cm}^{-1}$  cuando se incorpora MDEA. Si se observa la imagen incorporada dentro de la figura 4.4b, correspondiente a la incorporación de MDEA (sol B) pero forzando la reacción química mediante un reflujo prolongado hasta las 48h., las bandas de tensión  $\nu(\text{C=O})$  asociadas a la



acetilacetona aparecen a  $\sim 1724\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ . Estos valores son propios de una  $\beta$ -dicetona en las formas cetónica y enólica, respectivamente. La banda de la forma cetónica puede aparecer, tal y como se observa en el sol A, como un doblete pero también podría hacerlo como una única banda, como se ve en el sol B. Pero además de modificarse la banda correspondiente a la tensión  $\nu$  (C=O), la incorporación del MDEA mediante reflujo provoca que las señales correspondientes a los ligandos acetilacetonato desaparezcan por completo, a la vez que aparecen nuevas bandas debidas al fotoactivador MDEA:  $\nu$  (C<sub>sp3</sub>-H)  $\sim 2807\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta$  (C<sub>sp3</sub>-H)  $\sim 1458\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (C-N)  $\sim 1067\text{ cm}^{-1}$  (coincide con la banda  $\nu$  (C-O) del disolvente en el sol A) y las bandas  $\nu$  (C-O)  $\sim 1039\text{ cm}^{-1}$ . El hecho de que al incorporar MDEA con reflujo las bandas correspondientes a modos normales de vibración de los ligandos acetilacetonato desaparezcan, a la vez que se detecten nuevas señales asociadas al fotoactivador sugiere una interacción química entre MDEA y el reactivo de titanio con la consiguiente formación de una nueva especie en la que los ligandos acetilacetonato se vean desplazados por el fotoactivador MDEA. Esto explicaría el marcado cambio de color del sol A con la adición de MDEA desde amarillo claro hasta marrón muy oscuro como se aprecia en las fotos de la figura 4.3.

En la figura 4.4c, se recogen los espectros para los soles C y D. En ambos espectros aparecen las bandas asociadas a vibraciones de enlaces del disolvente 1,3-propanodiol:  $\nu$  (O-H)  $\sim 3337\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (C<sub>sp3</sub>-H)  $\sim 2947$  y  $\sim 2883\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu$  (C-O)  $\sim 1062\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 987\text{ cm}^{-1}$ , y en el rango  $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas de flexión  $\delta$  (C<sub>sp3</sub>-H). En la disolución C se detectan las bandas del grupo acetato del reactivo de plomo:  $\nu$  (C=O)  $\sim 1743/1722\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1551\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta$  (C<sub>sp3</sub>-H)  $\sim 1405\text{ cm}^{-1}$  (señaladas estas dos bandas en la figura), y  $\nu$  (C-O)  $\sim 1062\text{ cm}^{-1}$ . En el sol D se recogen estas mismas bandas, pero además se detecta la aparición de nuevas bandas, asociadas a vibraciones del compuesto MDEA:  $\nu$  (C<sub>sp3</sub>-H)  $\sim 2808\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta$  (C<sub>sp3</sub>-H)  $\sim 1459\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (C-N)  $\sim 1064\text{ cm}^{-1}$  y la banda  $\nu$  (C-O)  $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ .

En el caso del plomo, aunque aparecen nuevas bandas del fotoactivador cuando es incorporado (sol D), no desaparecen bandas del reactivo de



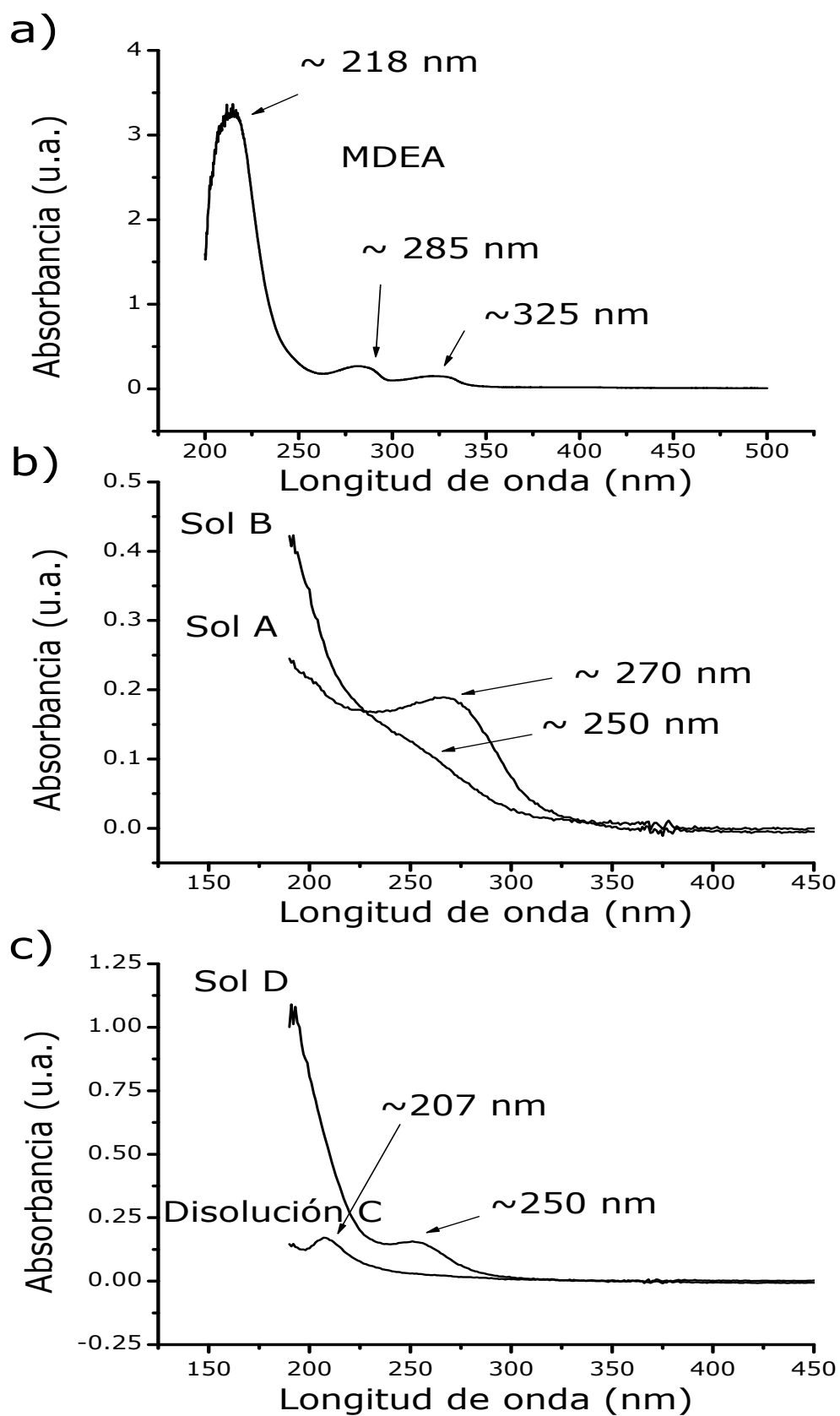
**Figura 4.4.** Estudio de absorción IR sobre a) fotoactivador MDEA, b) soles A y B, junto con un estudio del sol B forzando el reflujo hasta 48h y c) soles C y D.

partida; de hecho, parece que el espectro del sol D es la adición del espectro de la disolución C y el espectro del fotoactivador MDEA. Sin embargo, las fotos de la figura 4.3 evidencian una interacción química con la formación de una nueva especie con distinta capacidad de absorción en el UV-vis puesto que la disolución C es incolora y la adición del fotoactivador produce un fuerte cambio a marrón muy intenso, similar al color del sol B. A la vista de estos resultados cabe pensar que la nueva especie formada incorpora el MDEA a la estructura del reactivo de plomo de partida, pero esta hipótesis tendrá que ser comprobada.

#### **4.1.2.2. Espectroscopía ultravioleta-visible**

El estudio de absorción de luz UV por parte de los soles es clave puesto que, por una parte, es el aumento en la absorción UV lo que posibilita la preparación de láminas a baja temperatura mediante PCSD y, por otro lado, porque asociamos la formación de nuevas especies a cambios de color, o sea a máximos de absorción a nuevas longitudes de onda, y a posibles cambios de intensidad en las absorciones ya registradas en los soles. El estudio de absorción UV-vis del compuesto MDEA, de los soles A y B y de los soles C y D se muestra en la figura 4.5. El compuesto MDEA presenta máximos de absorción a  $\sim 218$  nm,  $\sim 285$  nm y  $\sim 325$  nm. Sin embargo, ninguno de estos máximos está presente en los espectros de los soles. El sol A muestra un máximo de absorción a  $\sim 270$  nm (ver figura 4.5b), que está asociado a la absorción de los grupos acetilacetato presentes en el reactivo de titanio<sup>142</sup>, pero la adición del fotoactivador MDEA resulta en la desaparición de este máximo y en la aparición de un incipiente nuevo máximo a  $\sim 250$  nm. Esto está en consonancia con los resultados de espectroscopía IR, apoyando la hipótesis de una interacción química entre MDEA y el reactivo de titanio, mediante la cual los grupos acetilacetato son desplazados por el fotoactivador, por este motivo el máximo a  $\sim 270$  nm asociado a la absorción de estos grupos no aparece en el sol B, favoreciéndose la formación de una nueva especie que absorbe a  $\sim 250$  nm.

Si los espectros de los soles C y D son comparados (figura 4.5c), en el



**Figura 4.5.** Estudio de absorción UV-vis sobre a) fotoactivador MDEA, b) soles A y B, y c) soles C y D.

primero se observa un máximo a  $\sim 207$  nm, asociado al grupo acetato del reactivo de plomo, que no se detecta en el sol D debido a que está enmascarado por la alta intensidad de absorción a ese valor de longitud de onda. No obstante, se detecta un nuevo máximo de absorción a  $\sim 250$  nm, lo que implica la formación de una nueva especie por reacción de MDEA con el acetato de plomo, como se intuía por el intenso color del sol D si se comparaba con la disolución C (fotografías de los soles C y D en la figura 4.3).

Debido a que los nuevos máximos de absorción en los soles B y D aparecen al mismo valor de longitud de onda, las nuevas estructuras que se forman por reacción de MDEA con sendos reactivos de titanio (IV) y plomo (II) implican la formación de un tipo de enlace similar. Lo más probable es que la interacción del compuesto MDEA tenga lugar directamente con el centro metálico y que el nuevo enlace responsable de la absorción a  $\sim 250$  nm implique al titanio o al plomo, según el caso, y al nitrógeno o a los átomos de oxígeno de los hidroxilos terminales del MDEA. Estas nuevas especies que se forman son la causa de que el sol de PT fotoactivado con MDEA absorba luz UV con mayor intensidad que el sol PT fotoactivado con PPA, como se ha discutido en el capítulo anterior.

#### **4.1.2.3. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG/ATD)**

En el capítulo anterior, el estudio de la evolución térmica del sistema PT-MDEA mostraba un pico altamente exotérmico que se desplazaba a una temperatura muy inferior cuando el contenido de fotoactivador en el sistema correspondía a una relación molar 1.0/5.0 de Ti(IV)/MDEA. De hecho esta temperatura es prácticamente la mitad ( $\sim 215^{\circ}\text{C}$  frente a  $\sim 444^{\circ}\text{C}$ ) si se compara con la temperatura de los soles que incorporan menor contenido en MDEA. La liberación de alta cantidad de energía por parte del sistema en todos los casos se atribuyó a un fenómeno de autoignición ya descrito en la literatura<sup>191, 193, 197</sup>, muy común en sistemas con alto contenido en orgánicos y especies nitrogenadas<sup>159</sup>. Este fenómeno lo experimentan todos los soles

fotoactivados con MDEA, independientemente de la cantidad de fotoactivador utilizada. Sin embargo, en el caso en que MDEA se incorpora al sistema en una relación molar 1.0/5.0, suficiente para que tenga lugar la formación de la nueva especie, se observa un marcado descenso de la temperatura a la que aparece el pico exotérmico, lo que viene a reafirmar lo concluido en base a los cambios de color que se producen, la existencia de nuevas especies en disolución.

Los procesos energéticos que tienen lugar en los soles durante el tratamiento térmico pueden identificarse mediante el estudio termogravimétrico y térmico diferencial (ATG/ATD). La figura 4.6 muestra los patrones de descomposición térmica para los soles A, B, C y D.

La evolución con la temperatura de los soles sin fotoactivador (soles A y C) es similar (figuras 4.6a y 4.6c): una pequeña pérdida de masa inicial  $\sim 2.5\%$ , debida a la evaporación de isopropanol (derivado del reactivo de titanio en el caso de sol A) y de agua; dos picos exotérmicos de intensidad media en el rango  $200-400^{\circ}\text{C}$ , debidos a la pirólisis y combustión de los orgánicos, acompañados de una pérdida de masa entre  $20-30\%$  y, por último, una pérdida de masa asociada a un pico exotérmico intenso, donde se pierden los residuos orgánicos todavía presentes en el sistema, y que también incluiría la cristalización de los óxidos  $\text{TiO}_2$  y  $\text{PbO}$ , ya que no existen picos exotérmicos a temperaturas superiores.

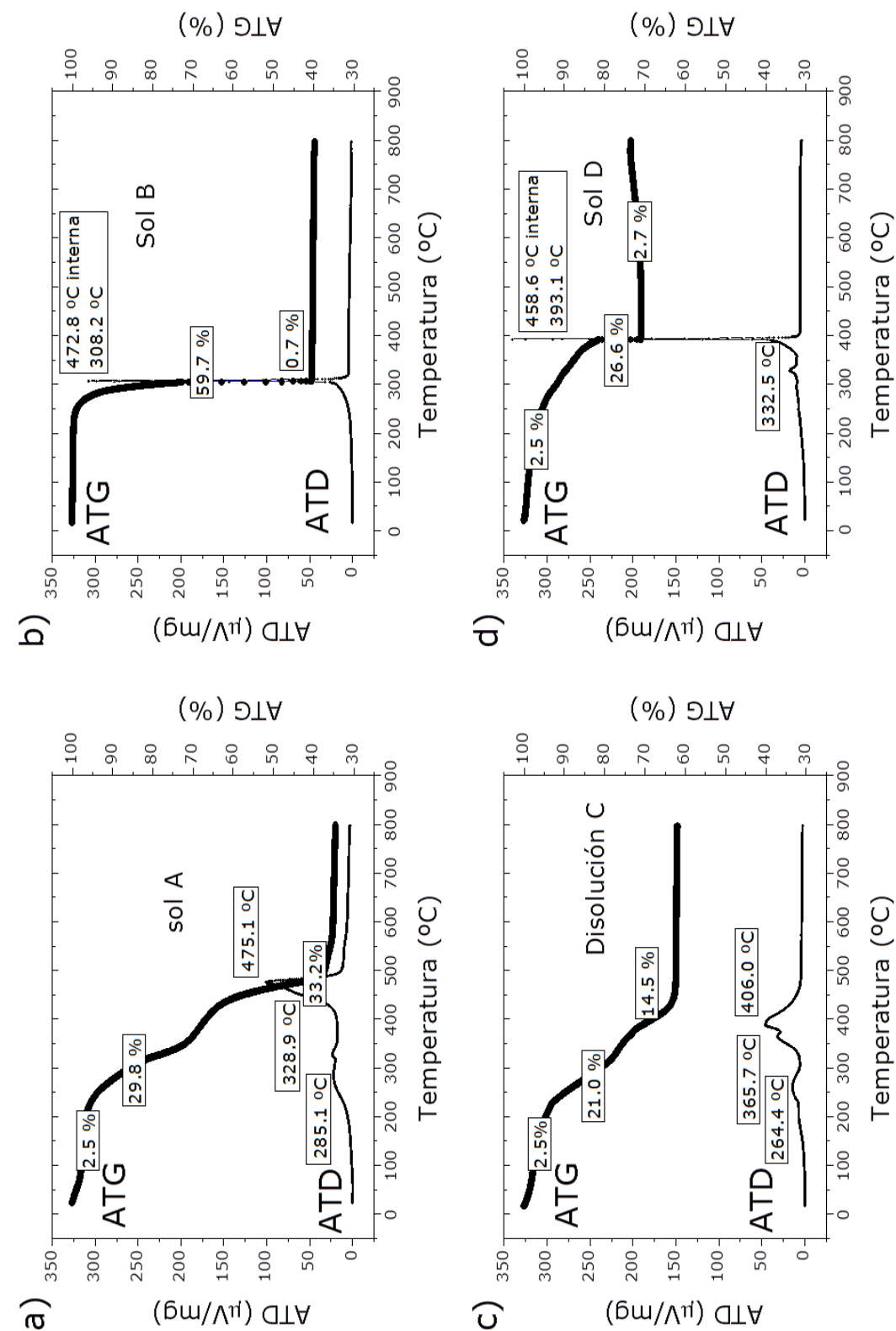
El último pico exotérmico de la disolución C es de menor intensidad que el del sol A (se trata de una reducción de hasta el  $50\%$ ), y además tiene lugar a menor temperatura:  $\sim 406^{\circ}\text{C}$  en la disolución C frente a  $\sim 475^{\circ}\text{C}$  del sol A. Sin embargo, debido a la intensidad de este proceso exotérmico para el sol A, el termopar situado en el interior de la celda de calentamiento recoge un aumento de temperatura local desde  $\sim 475^{\circ}\text{C}$  hasta  $\sim 496^{\circ}\text{C}$ . Como consecuencia de que el sol A contiene una mayor cantidad de materia orgánica, los procesos de conversión térmica que experimenta implican una mayor cantidad de energía.

En cambio, los patrones de descomposición para los soles fotoactivados con MDEA son totalmente diferentes. En este caso, prácticamente la totalidad de la masa se pierde en un único paso asociado a un pico exotérmico muy intenso, donde la materia orgánica es quemada y eliminada, dando lugar a la formación de los correspondientes óxidos <sup>193</sup>. Este pico está relacionado con el proceso de autoignición al que ya se ha hecho mención en el capítulo anterior <sup>192, 195, 197, 198, 200, 216, 217</sup>. Además, la autoignición tiene lugar a menor temperatura en el sol del reactivo de titanio respecto al sol que contiene plomo, lo que podría estar asociado a diferencias en las especies formadas con el MDEA.

Estos picos altamente exotérmicos son responsables de la generación de una gran cantidad de energía, que aumenta la temperatura local de la celda de calentamiento en la que se realiza el estudio térmico: en el sol B la temperatura externa aplicada es ~308°C mientras que el termopar interno en contacto con la muestra registra una temperatura de ~473°C, y en el sol D se registra una temperatura interna de ~459°C cuando la temperatura externa que se está aplicando es de ~393°C.

Este notable aumento de energía interna liberada por el propio sistema debería ayudar a que la cristalización de los óxidos se produjera con un menor aporte de energía externa (menor temperatura) en el caso de los soles fotoactivados con MDEA.

De este modo, el estudio térmico de los soles conduce a la misma conclusión a la que se había llegado en el capítulo anterior, la fotoactivación de los soles con MDEA permite la cristalización del óxido con un menor consumo energético externo (menor temperatura aplicada), debido a un proceso de autoignición que proporciona energía al sistema de forma interna, favoreciendo el uso de procesos térmicos de cristalización a temperaturas bajas.



**Figura 4.6.** Estudio de la descomposición térmica (ATG/ATD) en atmósfera dinámica de oxígeno del polvo obtenido de los soles a) A, b) B, c) C y d) D después de su secado a 100°C.



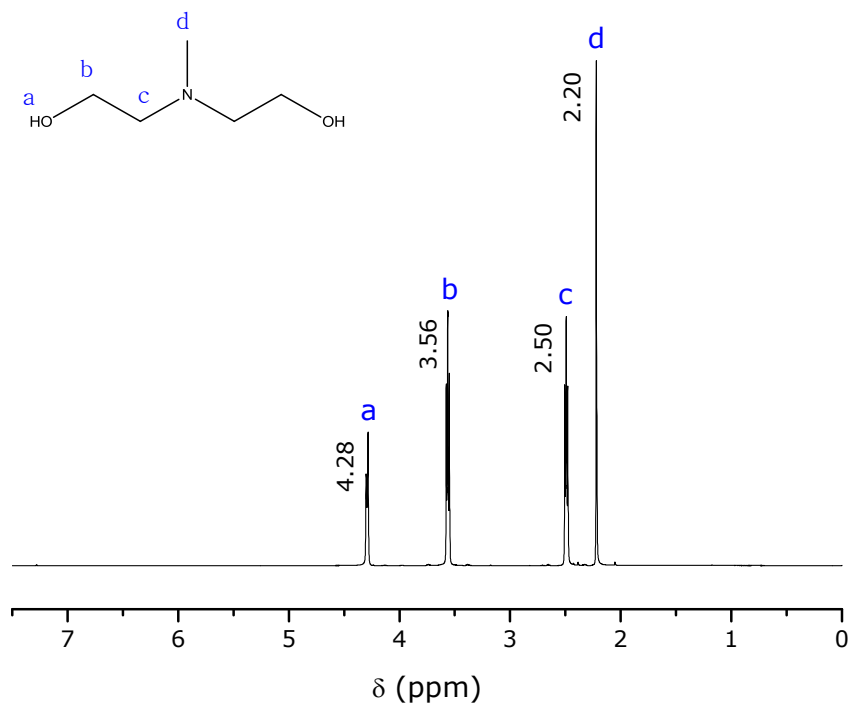
#### 4.1.2.4. Resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN) y de carbono ( $^{13}\text{C}$ -RMN)

Las técnicas utilizadas hasta el momento para la caracterización de los soles soportan la formación de nuevas especies químicas, responsables de una alta absorción UV, por interacción del compuesto MDEA con los reactivos de titanio y plomo. Mediante resonancia magnética nuclear puede determinarse la estructura en disolución de dichas especies. En este trabajo se ha optado por realizar un estudio conjunto de resonancia magnética nuclear monodimensional de protón ( $^1\text{H}$ -RMN) y de carbono ( $^{13}\text{C}$ -RMN) para la determinación de la estructura molecular de las mismas.

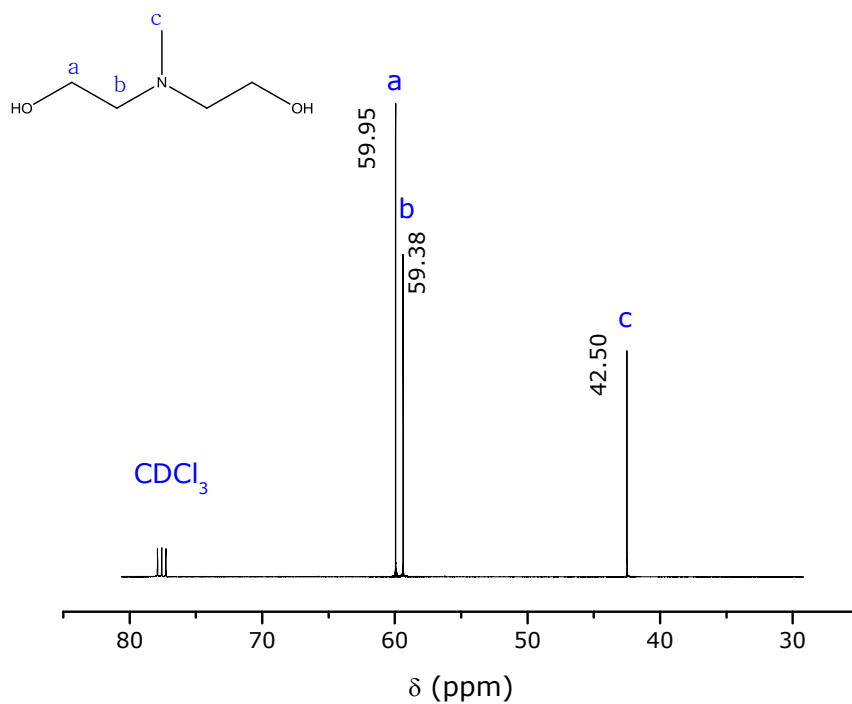
La figura 4.7 recoge los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN del fotoactivador MDEA. En la figura 4.7a están indicados los desplazamientos de los protones:  $\delta\text{H}_a \sim 4.28$  ppm (singlete),  $\delta\text{H}_b \sim 3.56$  ppm (triplete),  $\delta\text{H}_c \sim 2.50$  ppm (triplete) y  $\delta\text{H}_d \sim 2.20$  ppm (singlete) mientras que la figura 4.7b muestra los desplazamientos químicos de los carbonos:  $\delta\text{C}_a \sim 59.95$  ppm,  $\delta\text{C}_b \sim 59.38$  ppm y  $\delta\text{C}_c \sim 42.50$  ppm de la molécula de MDEA aislada.

En el espectro de resonancia del sol A (ver figura 4.8) se observan los desplazamientos químicos debidos al disolvente 1,3-propanodiol: los desplazamientos a  $\delta\text{H}_j \sim 3.83$  ppm (singlete),  $\delta\text{H}_a \sim 3.71/3.62$  ppm (triplete) y  $\delta\text{H}_b \sim 1.81/1.72$  ppm (quintuplete) en  $^1\text{H}$ -RMN y  $\delta\text{C}_a \sim 61.92/59.30$  ppm y  $\delta\text{C}_b \sim 34.62/31.95$  ppm en  $^{13}\text{C}$ -RMN son debidos al disolvente aislado mientras que los desplazamientos a  $\delta\text{H}_{a'} \sim 4.31/4.14$  ppm (triplete) en  $^1\text{H}$ -RMN y  $\delta\text{C}_{a'} \sim 61.20$  ppm en  $^{13}\text{C}$ -RMN se corresponden con el disolvente unido directamente al titanio, puesto que el disolvente desplaza a los grupos isopropóxido enlazados al metal, de modo que también se observan los desplazamientos de isopropanol libre a  $\delta\text{H}_h \sim 3.94$  ppm (multiplete),  $\delta\text{H}_i \sim 2.11$  ppm (singlete) y  $\delta\text{H}_g \sim 1.13$  ppm (doblete) en el espectro  $^1\text{H}$ -RMN y los desplazamientos a  $\delta\text{C}_j \sim 64.59$  ppm y  $\delta\text{C}_i \sim 25.61$  ppm en el espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN, además del desplazamiento a  $\delta\text{C}_{j'} \sim 74.80$  ppm del isopróxido unido inicialmente al titanio.

a)



b)



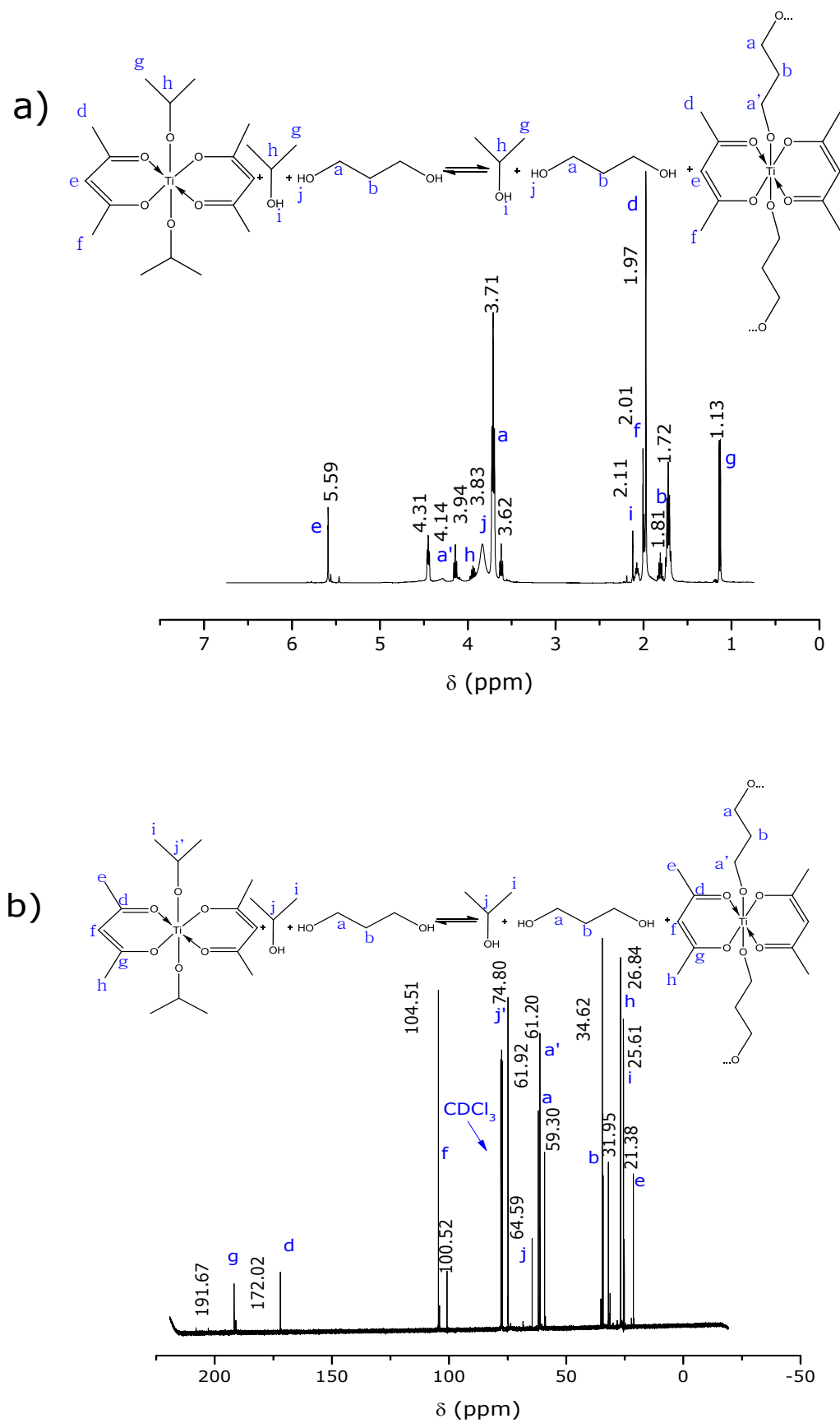
**Figura 4.7.** a)  $^1\text{H}$ -RMN y b)  $^{13}\text{C}$ -RMN del fotoactivador MDEA.

Los átomos de hidrógeno de los grupos acetilacetato unidos al titanio aparecen a  $\delta\text{H}_e \sim 5.59$  ppm (singlete),  $\delta\text{H}_f \sim 2.01$  ppm (singlete) y  $\delta\text{H}_d \sim 1.97$  ppm (singlete) y los átomos de carbono a  $\delta\text{C}_g \sim 191.67$  ppm,  $\delta\text{C}_d \sim 172.02$  ppm,  $\delta\text{C}_f \sim 104.51/100.52$  ppm,  $\delta\text{C}_h \sim 26.84$  ppm y  $\delta\text{C}_e \sim 21.38$  ppm.

Sin embargo, como se observa en la figura 4.9, la adición del fotoactivador MDEA provoca la desaparición de ciertos desplazamientos simultáneamente a la aparición de nuevas señales, lo que nos permite determinar la nueva estructura que se forma. El desplazamiento químico a  $\delta\text{C}_j \sim 74.80$  ppm debido al isopropanol unido al titanio ya no aparece en el espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN del sol B, mientras que los desplazamientos asociados al isopropanol libre se mantienen en los espectros  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN: los protones a  $\delta\text{H}_h \sim 4.11$  ppm (multiplete),  $\delta\text{H}_p \sim 2.10$  ppm (singlete) y  $\delta\text{H}_g \sim 1.10$  ppm (doblete) y los carbonos a  $\delta\text{C}_j \sim 68.91$  ppm y  $\delta\text{C}_i \sim 25.54$  ppm. Esto implica que a pesar de que en el sol A la incorporación del disolvente suponía un desplazamiento de los grupos isopropóxido unidos al titanio de forma parcial, en el sol B la adición de MDEA supone que los grupos isopropóxido se desligan del centro metálico irreversiblemente. Se detectan los desplazamientos del 1,3-propanodiol libre tanto en  $^1\text{H}$ -RMN:  $\delta\text{H}_m \sim 4.22$  ppm (singlete),  $\delta\text{H}_a \sim 3.69/3.52$  ppm (triplete) y  $\delta\text{H}_b \sim 1.78/1.69$  ppm (quintuplete) como en  $^{13}\text{C}$ -RMN:  $\delta\text{C}_a \sim 61.95/59.29$  ppm y  $\delta\text{C}_b \sim 34.83/31.82$  ppm, pero no del disolvente unido al titanio, de modo que la adición de MDEA también supone que el disolvente no se enlaza al titanio.

Es muy significativo el hecho de que en los espectros del sol B no aparezcan los desplazamientos asignados al ligando acetilacetato tanto en lo referente a los protones  $\delta\text{H}_e \sim 5.59$  ppm (singlete) y  $\delta\text{H}_f \sim 2.01$  ppm (singlete) como a los átomos de carbono  $\delta\text{C}_g \sim 191.67$  ppm,  $\delta\text{C}_f \sim 104.51/100.52$  ppm y  $\delta\text{C}_h \sim 26.84$  ppm, mientras que aparecen nuevos desplazamientos de protón a  $\delta\text{H}_e \sim 2.52$  ppm (singlete) y  $\delta\text{H}_d \sim 1.98$  ppm (singlete) y de carbono a  $\delta\text{C}_r \sim 56.12$  ppm. Estos nuevos desplazamientos se corresponden a moléculas de acetilacetona libres <sup>218</sup>, de modo que se puede deducir de la comparación entre los espectros de RMN de los soles A y B que la adición de MDEA resulta en el desplazamiento tanto de los grupos

#### 4.1. Determinación de la estructura molecular de los complejos metálicos formados



**Figura 4.8.** a)  $^1\text{H}$ -RMN y b)  $^{13}\text{C}$ -RMN del sol A.

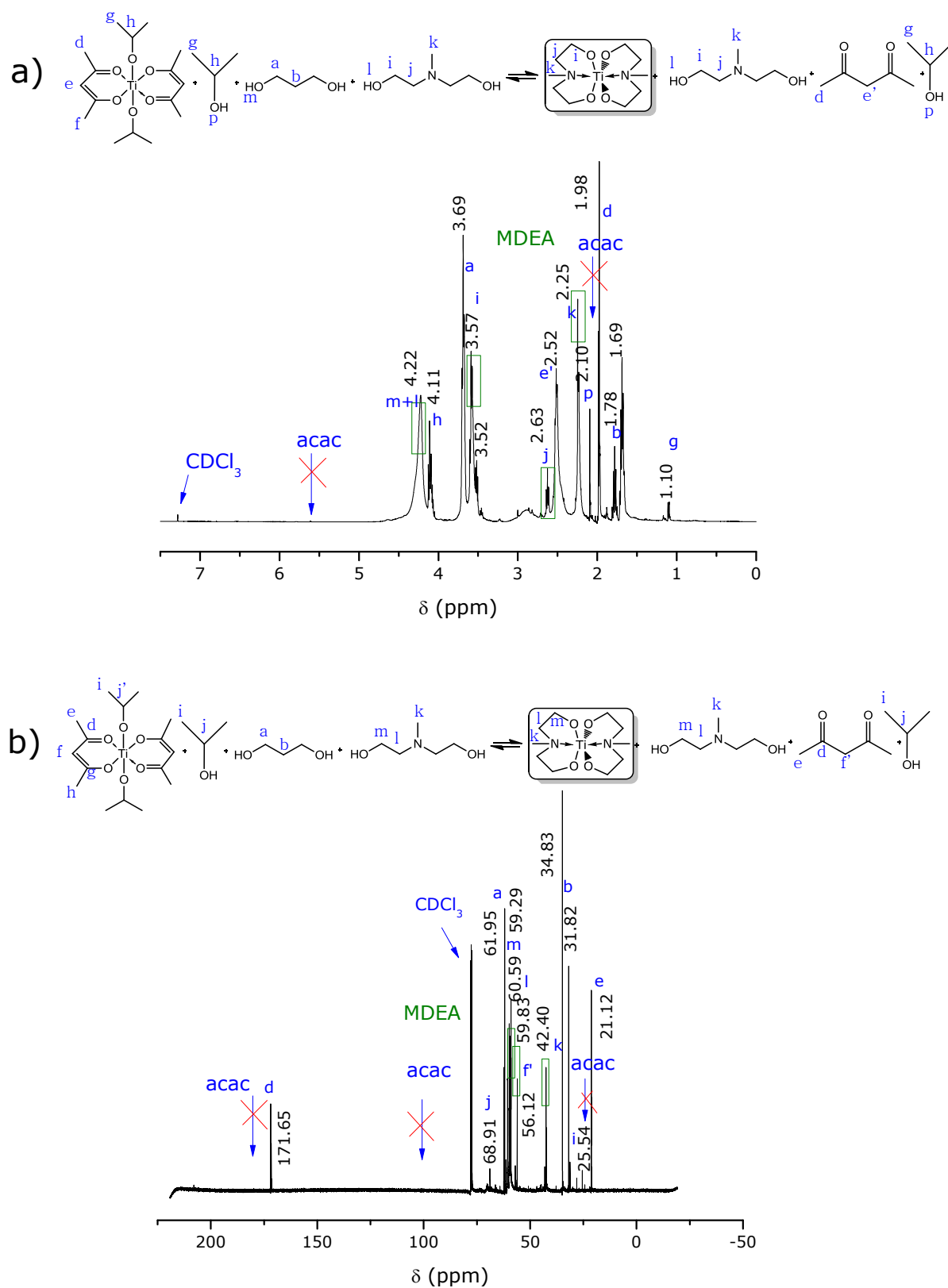


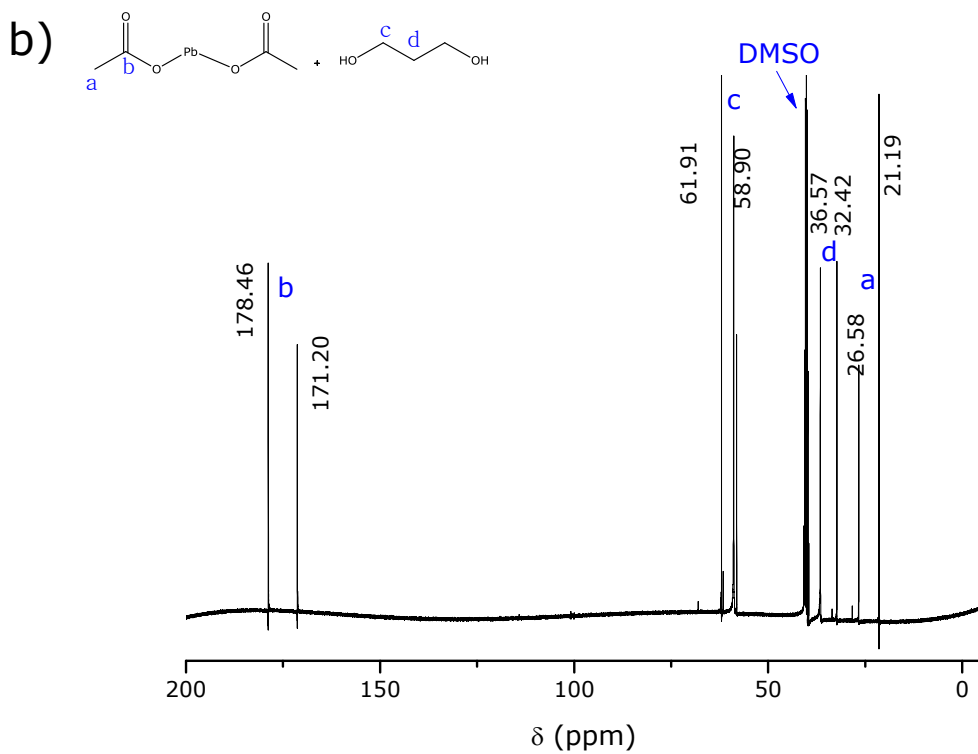
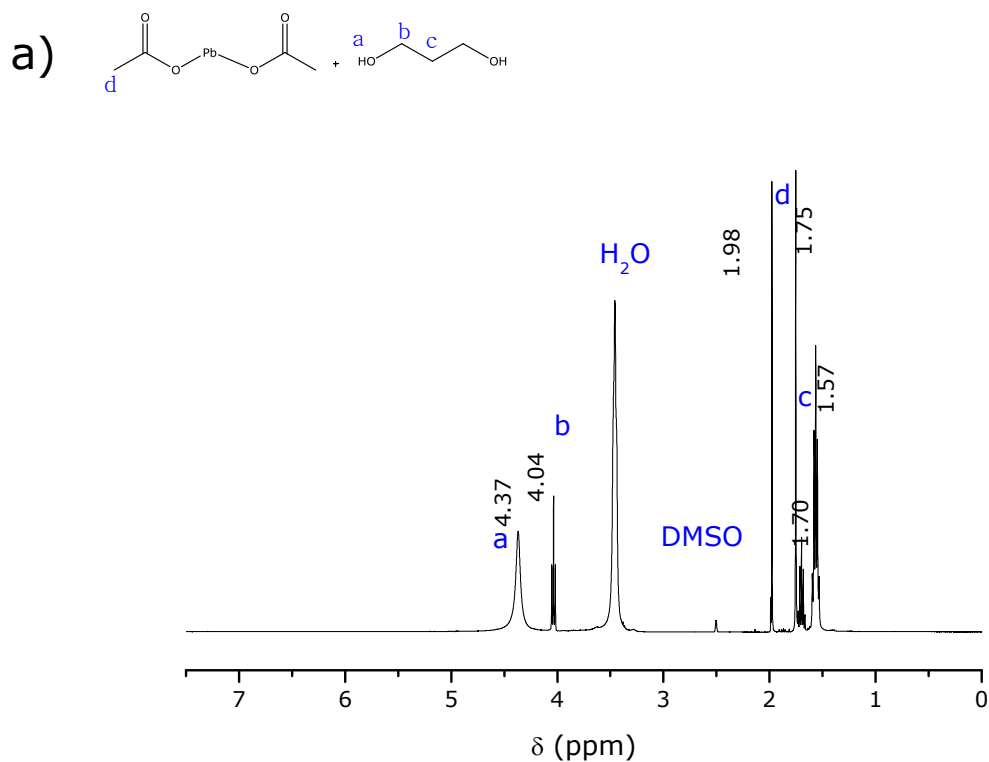
Figura 4.9. a) <sup>1</sup>H-RMN y b) <sup>13</sup>C-RMN del sol B.

acetilacetonato como de los isopropóxidos que están unidos directamente al titanio. Si se tiene en cuenta que, además de los desplazamientos del isopropanol y acetilacetona libres, los únicos nuevos desplazamientos que se observan son los de la molécula de MDEA: a  $\delta H_i \sim 4.22$  ppm (singlete),  $\delta H_i \sim 3.57$  ppm (triplete),  $\delta H_j \sim 2.63$  ppm (triplete) y  $\delta H_k \sim 2.25$  ppm (singlete) en cuanto a los átomos de hidrógeno y los desplazamientos a  $\delta C_m \sim 60.59$  ppm,  $\delta C_l \sim 59.83$  ppm y  $\delta C_k \sim 42.40$  ppm respecto a los átomos de carbono, entonces es la molécula de MDEA la que está desplazando a estos ligandos, uniéndose directamente al centro metálico, dificultando también la formación de uniones titanio-propanodiol. De hecho, las señales del fotoactivador están ligeramente desplazadas debido a que su entorno químico ha cambiado por estar unido al titanio.

Si se estudian los espectros de resonancia de la disolución C presentados en la figura 4.10, se detectan los desplazamientos químicos correspondientes al ligando acetato: el protón a  $\delta H_d \sim 1.98/1.75$  ppm (singlete) y los átomos de carbono a  $\delta C_b \sim 178.46/171.20$  ppm y  $\delta C_a \sim 26.58/21.19$  ppm; y al disolvente 1,3-propanodiol: los protones  $\delta H_a \sim 4.37$  ppm (singlete),  $\delta H_b \sim 4.04$  ppm (triplete) y  $\delta H_c \sim 1.70/1.57$  ppm (quintuplete) y los carbonos  $\delta C_c \sim 61.91/58.90$  ppm y  $\delta C_d \sim 36.57/32.42$  ppm.

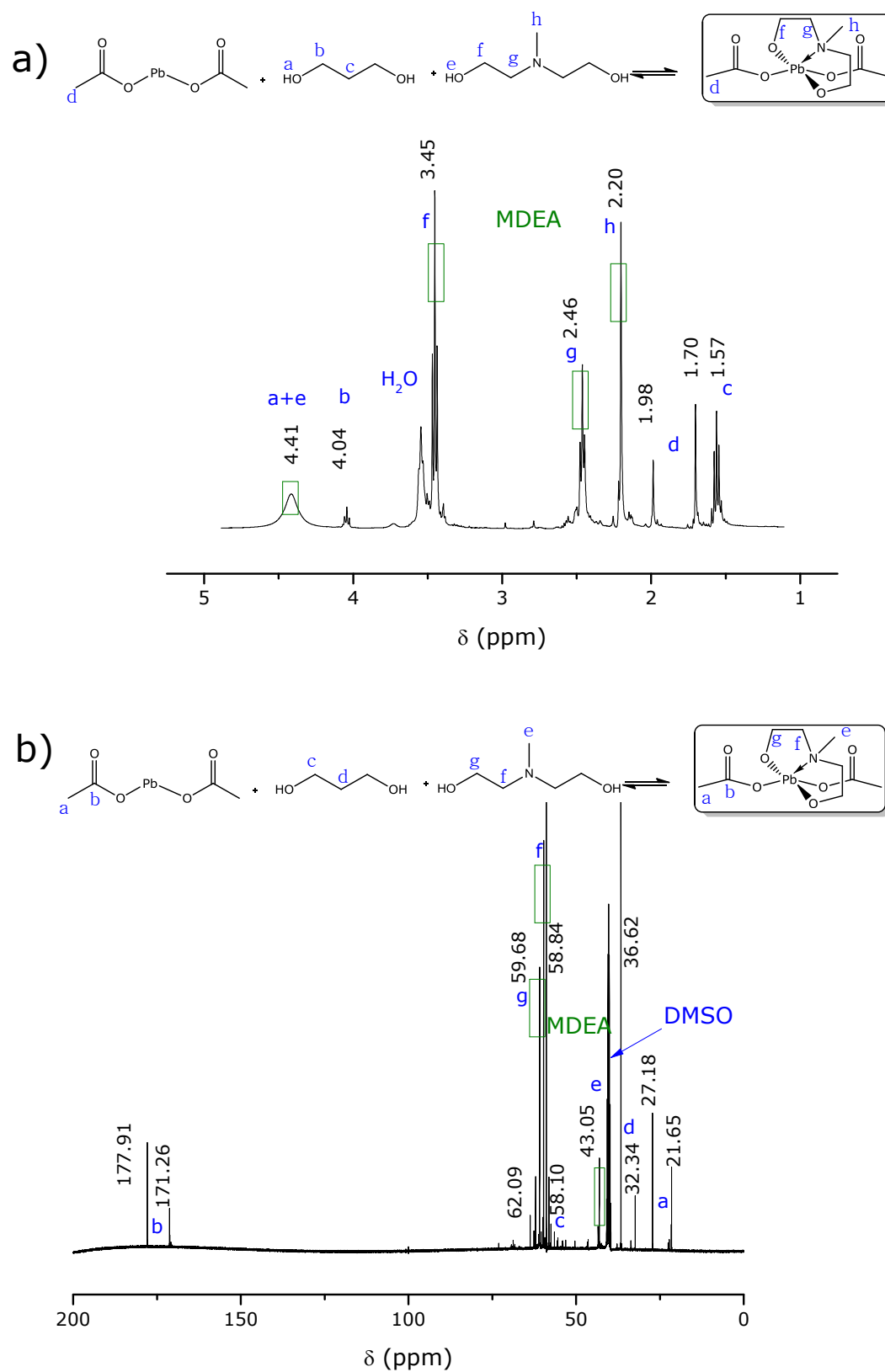
En el sol D, los espectros de la figura 4.11 muestran los desplazamientos químicos de protones y carbonos del disolvente y de los grupos acetato a desplazamientos similares en que se observan en la disolución C: 1,3-propanodiol muestra desplazamientos de protón a  $\delta H_a \sim 4.41$  ppm (singlete),  $\delta H_b \sim 4.04$  ppm (triplete) y  $\delta H_c \sim 1.57$  ppm (quintuplete) y desplazamientos de carbono a  $\delta C_c \sim 62.09/58.10$  ppm y  $\delta C_d \sim 36.62/32.34$  ppm; y los grupos acetatos muestran el desplazamiento de protón a  $\delta H_d \sim 1.98/1.70$  ppm (singlete) y los átomos de carbono a  $\delta C_b \sim 177.91/171.26$  ppm y  $\delta C_a \sim 27.18/21.65$  ppm.

Además se observa la aparición de nuevos desplazamientos químicos asociados al compuesto MDEA: los protones aparecen a  $\delta H_f \sim 3.45$  ppm (triplete),  $\delta H_g \sim 2.46$  ppm (triplete) y  $\delta H_h \sim 2.20$  ppm (singlete) y los



**Figura 4.10.** a)  $^1\text{H-RMN}$  y b)  $^{13}\text{C-RMN}$  de la disolución C.

#### 4.1. Determinación de la estructura molecular de los complejos metálicos formados



**Figura 4.11.** a)  $^1\text{H-NMR}$  y b)  $^{13}\text{C-NMR}$  del sol D.



carbonos se observan a  $\delta\text{C}_g \sim 59.68$  ppm,  $\delta\text{C}_f \sim 58.84$  ppm y  $\delta\text{C}_e \sim 43.05$  ppm.

En este caso, la adición del fotoactivador no supone la desaparición de las señales asociadas a grupos acetatos por lo que se podría pensar que MDEA se incorpora en la estructura del reactivo acetato de plomo aumentando la esfera de coordinación del centro metálico.

#### 4.1.3. Discusión de la estructura molecular de los complejos metálicos formados con MDEA

El fotoactivador MDEA da lugar a especies fotosensibles en el sol de PT que favorecen la cristalización de las películas de PT a baja temperatura. La estructura molecular de estas especies fotosensibles es responsable de la alta absorción de luz UV por parte del sistema, lo que contribuye a una eliminación a temperaturas relativamente bajas de los orgánicos contenidos en el mismo y a la consiguiente formación de los enlaces M-O-M a temperaturas también bajas. La tabla 4.1 recoge los principales resultados obtenidos en las secciones anteriores para los soles A, B, C y D a través de las distintas técnicas de determinación estructural. La conjunción de los resultados obtenidos mediante espectroscopía IR, espectroscopía UV,  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN ayudan a dilucidar la estructura de los nuevos compuestos que se forman por interacción química del compuesto MDEA con los reactivos de titanio (IV) y plomo (II).

Según los resultados, la aparición de los desplazamientos a  $\delta\text{H}_a \sim 4.31/4.14$  ppm (triplete) y  $\delta\text{C}_a \sim 61.20$  ppm en las figuras 4.8a y 4.8b indican un cambio en el entorno químico de la molécula del disolvente. Otros autores han confirmado el desplazamiento de los grupos isopropóxido del reactivo de titanio por moléculas del disolvente 1,3-propanodiol <sup>187, 188, 219</sup>.

Si además se incorpora el fotoactivador, los grupos acetilacetato del reactivo de titanio son desplazados por el MDEA. Los espectros de absorción UV muestran la desaparición del máximo a 270 nm, asociado a estos

ligandos, y la aparición de un máximo a 250 nm con la adición de MDEA. También la espectroscopía IR refleja la ausencia en el sol B de las bandas combinadas  $\nu$  (C-C) +  $\nu$  (C-O) y  $\nu$  (C-O) +  $\nu$  (C-C) a  $\sim 1582\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1529\text{ cm}^{-1}$  asociadas a los grupos acetilacetato en el reactivo de titanio.

Además, la resonancia magnética nuclear confirma el desplazamiento de estos ligandos a través de la desaparición de las señales  $\delta H_e \sim 5.59\text{ ppm}$  (singlete),  $\delta H_f \sim 2.01\text{ ppm}$  (singlete) y  $\delta C_g \sim 191.67\text{ ppm}$ ,  $\delta C_f \sim 104.51/100.52\text{ ppm}$  y  $\delta C_h \sim 26.84\text{ ppm}$  y la aparición de acetilacetona libre a través de la presencia de nuevos desplazamientos de protón a  $\delta H_{e'} \sim 2.52\text{ ppm}$  (singlete) y  $\delta H_d \sim 1.98\text{ ppm}$  (singlete) y de carbono a  $\delta C_{f'} \sim 56.12\text{ ppm}$  en el sol B. La espectroscopía IR del sol B llevado a reflujo durante 48h para forzar una reacción completa confirma la aparición de acetilacetona libre con la aparición de una banda a  $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ . Por lo tanto, se puede concluir que el compuesto MDEA desplaza a los ligandos acetilacetato unidos al titanio quedando en el medio en forma de acetilacetona libre.

El fuerte cambio de color que experimenta el sol según sea preparado con MDEA o sin él pone de manifiesto una interacción MDEA-metal (ver figura 4.3). Éste se explicaría en base a transferencias de carga que se podrían originar en los nuevos complejos formados entre los centros metálicos y las moléculas de MDEA, que actuarían como ligandos <sup>220</sup>. Las bandas de transferencia de carga resultan de transiciones entre aquellos orbitales moleculares con un mayor carácter metálico y aquellos con mayor contribución de los ligandos. Se caracterizan por presentar una intensa absorción en el rango UV-visible del espectro electromagnético. La existencia de bandas de transferencia de carga en complejos metálicos incrementa su absorptividad molar hasta valores de  $5 \cdot 10^5\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , tres órdenes de magnitud superior a los habituales de  $20\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  en otras especies fotosensibles.  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  y  $\text{Pb}^{\text{II}}$  son los cationes que forman la perovskita  $\text{PbTiO}_3$ , con configuraciones  $d^0$  y  $d^{10}$  respectivamente, por lo que son candidatos para experimentar este tipo de transiciones.

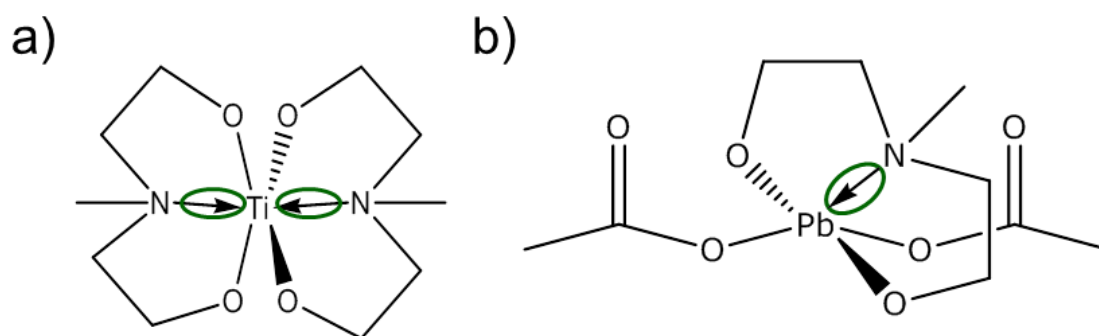
En la estructura propuesta para el nuevo complejo de titanio en disolución,

**Tabla 4.1. Resumen de los resultados de los soles A, B, C y D a través de las distintas técnicas de determinación estructural.**

\* La multiplicidad está abreviada como: s= singlete, d= doblete, t= triplete, q= quintuplete, m= multiplete

Substancia	Espectroscopía UV $\lambda_{\max}$ (nm)	Espectroscopía IR $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-RMN $\delta$ (ppm)*	<sup>13</sup> C-RMN $\delta$ (ppm)
Sol A	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	v (O-H) 3343 v (C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H) 2948, 2883 $\delta$ (C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H) 1500-1200 v (C-O) 1067, 990	$\delta$ CH <sub>2</sub> OTi 4.31/4.14 (t) $\delta$ OH 3.83 (s) $\delta$ CH <sub>2</sub> OH 3.71/3.62 (t) $\delta$ CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 1.81/1.72 (q)	$\delta$ CH <sub>2</sub> OTi 61.20 $\delta$ CH <sub>2</sub> OH 61.92/59.30 $\delta$ CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 34.62/31.95
	Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	v (C=O) 1738/1717 v (C-C)+ v (C-O) 1582 v (C-O)+ v (C-C) 1529 $\delta$ (C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H) 1500-1200 v (C-O)~1000 v (C-C) 784 v (Ti-O-Ti) 700-600	$\delta$ CH <sub>3</sub> CH=O 5.59 (s) $\delta$ CH <sub>3</sub> CH-OTi 3.94 (m) $\delta$ CH <sub>3</sub> CH=O 2.01 (s) $\delta$ CH <sub>3</sub> CH=O 1.97 (s) $\delta$ CH <sub>3</sub> CH-OTi 1.13 (d)	$\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 191.67 $\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 172.02 $\delta$ CH <sub>3</sub> CH=O 104.51/100.52 $\delta$ CH <sub>3</sub> CH-OTi 74.80 $\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 26.84 $\delta$ CH <sub>3</sub> CH-OTi 25.61 $\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 21.38
Sol B	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	v (O-H) 3356 v (C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H) 2948, 2875 $\delta$ (C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H) 1500-1200 v (C-O) 1067, 990	$\delta$ OH 4.22 (s) $\delta$ CH <sub>2</sub> OH 3.69/3.52 (t) $\delta$ CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 1.78/1.69 (q)	$\delta$ CH <sub>2</sub> OH 61.95/59.29 $\delta$ CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 34.83/31.82
	Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	v (C=O) 1735 $\delta$ (C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H) 1500-1200 v (C-O)~1000 v (C-C) 773 v (Ti-O-Ti) 700-600	$\delta$ O=CCH <sub>2</sub> C=O 2.52 (s) $\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 1.98 (s)	$\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 171.65 $\delta$ O=CCH <sub>2</sub> C=O 56.12 $\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 21.12
Disolución C	CH <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	v (C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H) 2807 $\delta$ (C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H) 1458 v (C-N) 1067 v (C-O) 1039	$\delta$ OH 4.22 (s) $\delta$ CH <sub>2</sub> OH 3.57 (t) $\delta$ CH <sub>2</sub> N 2.63 (t) $\delta$ CH <sub>3</sub> N 2.25 (s)	$\delta$ CH <sub>2</sub> OH 60.59 $\delta$ CH <sub>2</sub> N 59.83 $\delta$ CH <sub>3</sub> N 42.40
	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	v (O-H) 3337 v (C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H) 2947, 2883 $\delta$ (C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H) 1500-1200 v (C-O) 1062, 987	$\delta$ OH 4.37 (s) $\delta$ CH <sub>2</sub> OH 4.04 (t) $\delta$ CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 1.70/1.57 (q)	$\delta$ CH <sub>2</sub> OH 61.91/58.90 $\delta$ CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 36.57/32.42
Sol D	Pb(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	v (C=O) 1743/1722, 1551 $\delta$ (C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H) 1405 v (C-O) 1062 v (Pb-O-Pb) 655	$\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 1.98/1.75 (s)	$\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 178.46/171.20 $\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 26.58/21.19
	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	v (O-H) 3347 v (C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H) 2947, 2870 $\delta$ (C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H) 1500-1200 v (C-O) 1064, 987	$\delta$ OH 4.41 (s) $\delta$ CH <sub>2</sub> OH 4.04 (t) $\delta$ CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 1.57 (q)	$\delta$ CH <sub>2</sub> OH 62.09/58.10 $\delta$ CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 36.62/32.34
Sol D	Pb(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	v (C=O) 1738, 1576 $\delta$ (C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H) 1409 v (C-O) 1064 v (Pb-O-Pb) 651	$\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 1.98/1.70 (s)	$\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 177.91/171.26 $\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 27.18/21.65
	CH <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	v (C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H) 2808 $\delta$ (C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H) 1459 v (C-N) 1064 v (C-O) 1040	$\delta$ OH 4.41 (s) $\delta$ CH <sub>2</sub> OH 3.45 (t) $\delta$ CH <sub>2</sub> N 2.46 (t) $\delta$ CH <sub>3</sub> N 2.20 (s)	$\delta$ CH <sub>2</sub> OH 59.68 $\delta$ CH <sub>2</sub> N 58.84 $\delta$ CH <sub>3</sub> N 43.05

MDEA actuaría como un ligando quelante tridentado a través de los dos átomos de oxígeno terminales y del par libre de electrones del átomo de nitrógeno. Este nuevo complejo sería el responsable del máximo que aparece en el espectro UV del sol B a 250 nm correspondiente a transiciones de transferencia de carga. Se han encontrado en la literatura estructuras similares de complejos formados entre cationes metálicos y alcanolaminas <sup>221-226</sup>. La tendencia del metal es alcanzar su número de coordinación máximo, lo que resulta en un sistema con estructura oligomérica. No obstante, los factores estéricos pueden impedir la máxima coordinación del centro metálico, mayor impedimento cuanto más voluminoso y ramificado esté el grupo alcóxido unido al metal <sup>227, 228</sup>. El alcóxido de titanio (IV) con grupos isopropóxidos generalmente se comporta como un monómero en disolución <sup>229</sup>, mientras que otros alcóxidos menos ramificados del metal como etóxido, butóxido o metóxido se presentan como ciclos triméricos o tetraméricos <sup>158, 221, 230-232</sup>. La estructura propuesta para el complejo titanio (IV)-MDEA se presenta en la figura 4.12a como un monómero, debido al volumen relativamente grande de los ligandos, manteniendo la coordinación octaédrica en torno al titanio (IV) respecto al alcóxido de partida.



**Figura 4.12.** Estructura más probable propuesta para los monómeros de los complejos a) titanio (IV)-MDEA y b) plomo (II)-MDEA formados por reacción de MDEA con los reactivos de titanio y plomo.

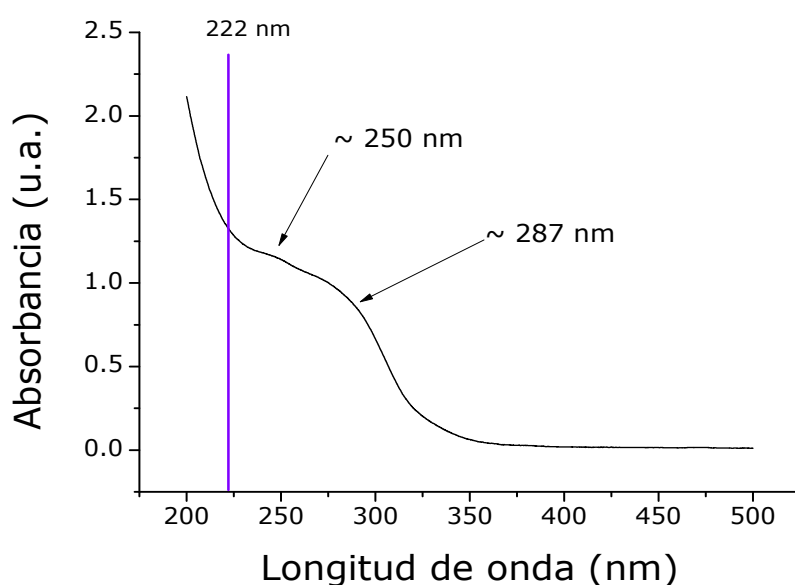
Esta estructura es consistente con otras reportadas previamente en la literatura, donde alcanolaminas similares al MDEA actúan como ligando

tridentado unido al centro metálico <sup>146, 147, 233-237</sup>. Por lo tanto, la esfera de coordinación del titanio (IV) en la especie resultante está constituida por dos ligandos tridentados que coordinan a través de átomos [ONO] formándose complejos monoméricos octaédricos <sup>145, 237-239</sup>.

Por otra parte, la bibliografía recoge el papel del MDEA en la estabilización de disoluciones alcohólicas de acetato de plomo (II) trihidratado mediante la formación de complejos <sup>240, 241</sup>. La figura 4.12b muestra la estructura propuesta para el complejo que forma MDEA con el reactivo de plomo (II) en disolución. En este caso, MDEA también actúa como ligando tridentado unido al centro metálico a través de los oxígenos terminales y el par libre de electrones del átomo de nitrógeno. El estudio de los soles C y D mediante la técnica RMN muestra la aparición de nuevos desplazamientos correspondientes al compuesto MDEA cuando éste es incorporado mediante reflujo, mientras que no se detecta la desaparición de los desplazamientos asociados al reactivo de plomo inicial. Esto confirmaría que MDEA se incorporara en la estructura del acetato de plomo mediante una reacción de adición y no de sustitución, como sucede en el caso del titanio. La estructura resultante sería la de un complejo pentacoordinado, similar a la publicada en la literatura para el compuesto resultante al forzar una reacción química entre MDEA y  $\text{PbO}$  <sup>242</sup>, y a la que presentan compuestos similares constituidos por elementos de configuración electrónica  $(n-1)d^{10}ns^0$  o  $(n-1)d^{10}ns^2$  y el compuesto MDEA <sup>243-245</sup>, con geometría de bipirámide trigonal. La formación de estas especies en disolución provoca un aumento de la absorción UV por parte del sol precursor. El catión  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  tiene configuración electrónica  $d^0$ , por lo que dispone de orbitales d vacíos en los que alojar la carga que recibe del ligando. Así, la transferencia de carga tiene lugar desde el ligando hacia el centro metálico, lo que se denominan bandas de transferencia de carga ligando-metal, TCLM <sup>246</sup>. Sin embargo, el catión  $\text{Pb}^{\text{II}}$  es un elemento  $d^{10}$  y los orbitales d están completos, de modo que en este caso la transferencia de carga tiene lugar desde el centro metálico hacia orbitales moleculares vacíos asociados al ligando, lo que se denominan bandas de transferencia de carga metal-ligando, TCML.

##### 4.1.4. Soles fotosensibles de $\text{PbTiO}_3$ que contienen complejos metálicos de Ti (IV) y Pb (II) con MDEA

Los complejos que forma MDEA con los reactivos de titanio (IV) y plomo (II) en los soles de cada uno de estos cationes también deberían identificarse en el sol precursor de  $\text{PbTiO}_3$  cuando se incorpora MDEA en una relación molar 1.0/5.0 y se fuerza la reacción y formación de los complejos anteriores mediante reflujo. Todos los estudios llevados a cabo previamente sobre el sol PT-MDEA han mostrado que sus propiedades difieren del resto de los soles investigados (PT y PT-PPA), lo que sugería la posible formación de nuevas especies con gran capacidad de absorción de luz UV. Por este motivo, se ha llevado a cabo el estudio en profundidad del efecto del compuesto MDEA sobre los reactivos presentes en el sol precursor de titanato de plomo mostrado en los anteriores apartados. Para demostrar la alta fotosensibilidad de los soles de PT-MDEA y confirmar de forma sencilla y rápida, que ésta es debida a la formación de los complejos metálicos formulados anteriormente, se detalla a continuación el estudio de su absorción UV y descomposición térmica.

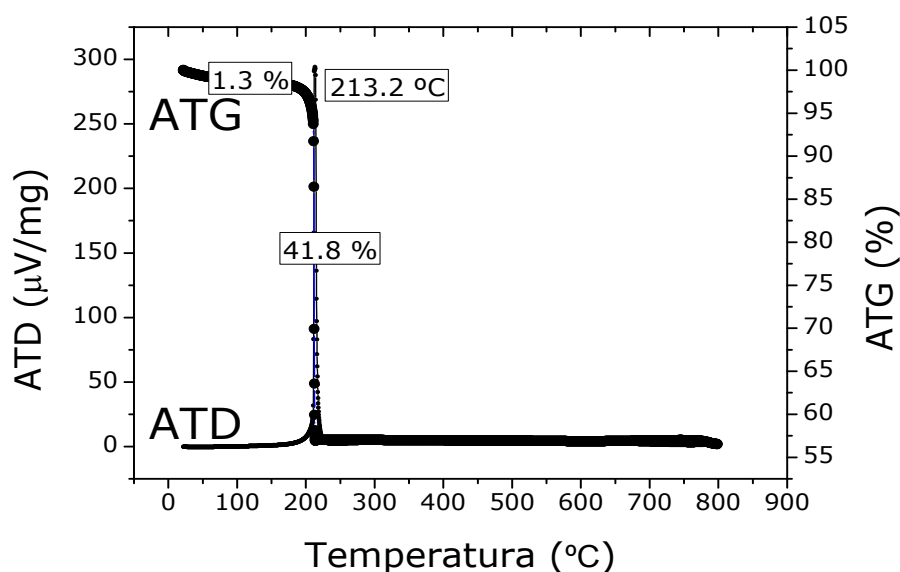


**Figura 4.13.** Espectro de absorción UV-vis del sol  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA en relación molar 1.0/5.0.

El espectro UV del sol PT-MDEA presentado en la figura 4.13 presenta un máximo a 250 nm. Este máximo también ha sido detectado en los soles de los reactivos de titanio (IV) y plomo (II) que contienen el fotoactivador MDEA, soles B y D respectivamente, y es característico de los complejos metálicos anteriormente identificados. Está asociado a los enlaces que el compuesto MDEA forma con los centros metálicos de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  y  $\text{Pb}^{\text{II}}$ , de modo que a partir del espectro UV puede confirmarse que dichos complejos están presentes en el sol de PT-MDEA.

Por otra parte, la presencia de nitrógeno en el sol PT-MDEA junto con el alto contenido en materia orgánica es responsable del intenso pico exotérmico en la curva ATG/ATD de la figura 4.14, asociado a un fenómeno de autoignición. Este pico se sitúa a 213°C, un valor de temperatura muy inferior a la que presentaban las curvas ATG/ATD de los soles B y D en las figuras 4.6b y 4.6d. La temperatura a la que aparece dicho pico podría estar relacionada con la naturaleza de los complejos metálicos formados en relación con el ligando MDEA, puesto que ese pico se detecta a distintas temperaturas según se trate del sol B (308°C), con la participación del Ti (IV) en la formación de un complejo 2:1, o del sol D (393°C) en la que el centro metálico es el Pb(II) y se constituye un complejo 1:1. En el caso del sol PT-MDEA, la aparición del pico a una temperatura menor puede deberse a posibles interacciones que puedan tener lugar tanto entre los cationes  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  y  $\text{Pb}^{\text{II}}$  y el compuesto MDEA, dando lugar a la formación de ambos complejos metálicos cuyas estructuras han sido propuestas, como entre estos mismos complejos originando así nuevas especies. Esto justificaría un mayor desplazamiento del pico exotérmico respecto a los soles que contienen un solo tipo de catión.

La temperatura a la que aparece el pico exotérmico en este caso es de  $\sim 213^\circ\text{C}$ . Esta temperatura es similar a la que aparecía para el proceso análogo en el sol de PT-MDEA con una misma relación molar cuando el MDEA era incorporado por simple adición sobre el PT ( $\sim 215^\circ\text{C}$ ) y que está recogido en la figura 3.6c del capítulo anterior. Sin embargo, la cantidad de energía implicada en el proceso es superior.



**Figura 4.14.** Estudio de la descomposición térmica (ATG/ATD) en atmósfera dinámica de oxígeno del polvo obtenido del sol  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA diluido a 0.1M en etanol en relación molar 1.0/5.0 tras su secado a 100°C.

El reflujo al que se ven sometidos los constituyentes del sistema químico fuerza la formación y reacción de dichas especies complejas en disolución, mientras que en el sol de PT-MDEA preparado por simple mezcla la aparición de los complejos se iría produciendo lentamente con el tiempo. De hecho, la fotografía del sol PT-MDEA preparado por simple adición del MDEA y envejecido durante un año (figura 4.1) muestra una coloración similar a los soles B (Ti-diol+MDEA), D (Pb-diol+MDEA) y al sol de PT-MDEA sintetizados bajo reflujo, mientras que la fotografía del sol fresco, recién sintetizado, de PT-MDEA preparado por simple adición del fotoactivador tiene un color muy similar al sol de PT sin fotoactivar.

Resta confirmar que la utilización de este sol de PT-MDEA en el que están presentes especies complejas fotosensibles, permite la preparación de láminas delgadas de  $\text{PbTiO}_3$  a baja temperatura con respuesta ferroeléctrica. Para ello, se prepararon láminas cristalinas derivadas de este sol a temperaturas bajas, las menores temperaturas a las que se observaba la formación de la perovskita. Sobre estas láminas se llevó a cabo un estudio de su estructura cristalina mediante difracción de rayos (DRX), de su



microestructura a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de sus propiedades eléctricas mediante ciclos de densidad de corriente y de histéresis.

### 4.2. Preparación de las láminas delgadas ferroeléctricas de $\text{PbTiO}_3$

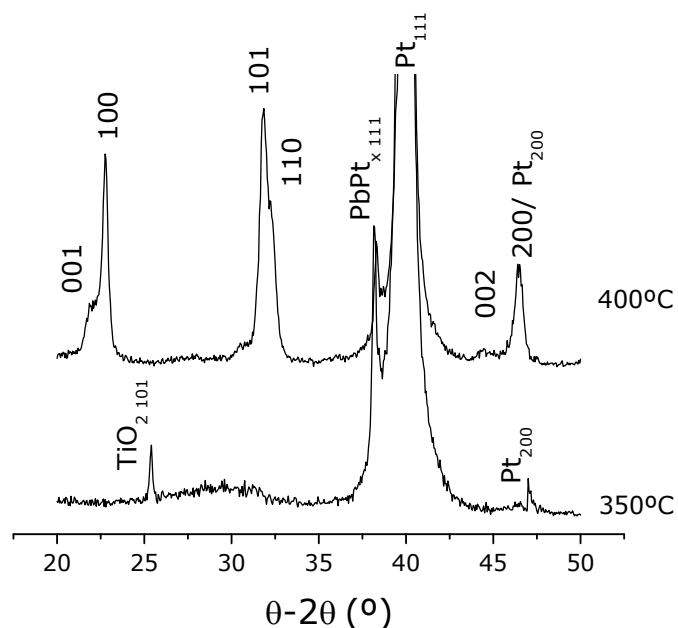
La formación de los complejos metálicos en el sol de PT-MDEA potencia su absorción UV-vis, favoreciendo la preparación de láminas delgadas de  $\text{PbTiO}_3$  a baja temperatura mediante PCSD. Utilizando este precursor se determinará a continuación la temperatura mínima a la que se pueden preparar láminas ferroeléctricas de  $\text{PbTiO}_3$  con una adecuada funcionalidad para su integración, intentando mostrar la efectividad de estos precursores en la fabricación de láminas de óxidos funcionales a temperaturas compatibles con las utilizadas en microelectrónica.

#### 4.2.1. Caracterización estructural mediante difracción de rayos X (DRX)

Se llevó a cabo el estudio de la estructura cristalina mediante DRX de láminas de titanato de plomo irradiadas con UV y tratadas térmicamente en oxígeno a 350°C y 400°C mediante RTP a partir del sol precursor de PT-MDEA. Los difractogramas obtenidos se muestran en la figura 4.15.

En el caso de la lámina a 400°C, se observan las reflexiones asociadas a la fase ferroeléctrica perovskita (JCPDS-ICDD 06-0452) y no se detectan picos correspondientes a la fase secundaria no ferroeléctrica pirocloro (JCPDS-ICDD 26-0142) <sup>202</sup>. La forma de los picos parece indicar que el grado de cristalinidad de la lámina es razonablemente óptimo, si se tiene en consideración la baja temperatura a la que ha sido tratada.

Además, como ya se ha discutido en el capítulo III, la irradiación favorece un aumento en la intensidad del doblete (101/110) respecto a la reflexión (100), reduciéndose así la orientación preferencial. De la misma forma, se ve incrementada la intensidad de la reflexión (001) lo que facilitaría la polarización del material, esperándose una mejor respuesta ferroeléctrica de las láminas <sup>40</sup>.



**Figura 4.15.** Patrones de difracción de rayos X de las láminas  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA preparadas con irradiación UV y tratadas térmicamente en un horno RTP a 350°C y 400°C en atmósfera de oxígeno.

En cambio, si la lámina es tratada a 350°C su patrón de difracción no muestra las reflexiones de ninguna de las dos fases, tan sólo se observan picos asociados al sustrato y un halo amorfo. A esta temperatura la fase perovskita no ha cristalizado, de modo que es necesario un tratamiento térmico de al menos 400°C para poder obtener la fase cristalina responsable de la ferroelectricidad en el material, utilizando este sistema químico.

Según lo analizado hasta el momento, el hecho de fotoactivar el sol precursor tiene dos efectos: por un lado, la formación de los complejos metálicos, y por otro, el fenómeno de autoignición cuando el sistema es tratado térmicamente. Cuando la muestra es irradiada, la presencia de los complejos metálicos en el sol precursor favorece la cristalización del material facilitando la eliminación de orgánicos en el sistema y promoviendo la formación de nuevos enlaces M-O-M. Por esto, el difractograma de la película preparada a 400°C muestra la presencia de la fase cristalina perovskita. Por otra parte, el pico exotérmico que aparece a 213°C (ver la figura 4.14) favorece la cristalización a una menor temperatura actuando como una fuente de energía en el sistema. La energía que proporciona la autoignición permite la

formación de la fase cristalina perovskita a  $400^\circ\text{C}$ , pero no es suficiente para conseguir la cristalización de esta fase a una menor temperatura.

Estos resultados confirman la ausencia de fase perovskita, responsable del comportamiento ferroeléctrico, en películas preparadas a  $350^\circ\text{C}$ , lo que nos ha llevado a realizar la caracterización posterior en láminas tratadas térmicamente a  $400^\circ\text{C}$ .

### 4.2.2. Caracterización microestructural mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM)

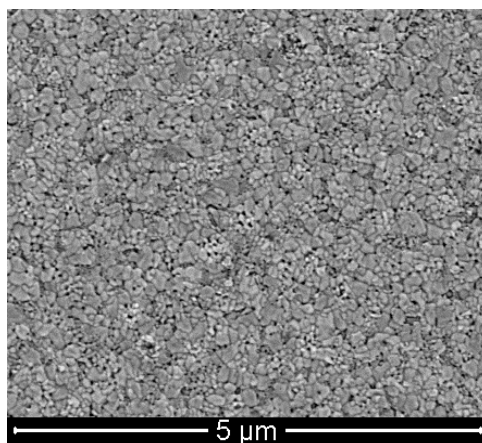
Si la caracterización mediante DRX de la lámina irradiada de  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA preparada a  $400^\circ\text{C}$  añadiendo el fotoactivador en una relación molar 1.0/5.0 muestra la cristalización de la fase ferroeléctrica perovskita pura, el análisis de su superficie por FEG-SEM debería mostrar la presencia de una única fase.

En la micrografía de la lámina recogida en la figura 4.16 se observa que el material presenta una microestructura homogénea constituida por granos con un tamaño estimado de aproximadamente 135 nm, mayores a los que se observaban en las láminas análogas estudiadas en el capítulo anterior (se estimó que en ese caso el tamaño era aproximadamente 90 nm). Así, el hecho de incorporar el fotoactivador MDEA en el sol con reflujo para favorecer la formación de los complejos metálicos que lo hacen fotosensible, favorece la cristalización y nucleación de la fase ferroeléctrica perovskita a baja temperatura de las láminas preparadas por PCSD, acompañadas de un crecimiento de grano, lo que resultan en películas bien conformadas a  $400^\circ\text{C}$ .

La superficie de la lámina es homogénea y no muestra fases morfológicamente diferenciadas sino que se observa una única morfología. Debido a que el patrón de difracción de la lámina incluido en la figura 4.15 muestra la presencia de perovskita pura, la fase que aparece en la micrografía se correspondería con dicha fase.

No obstante, la eliminación abrupta de orgánicos consecuencia del proceso de

autoignición que tiene lugar en el sistema cuando éste es tratado térmicamente, podría ser la responsable de la porosidad intergranular que se observa en las láminas, tal como refleja la figura 4.16.



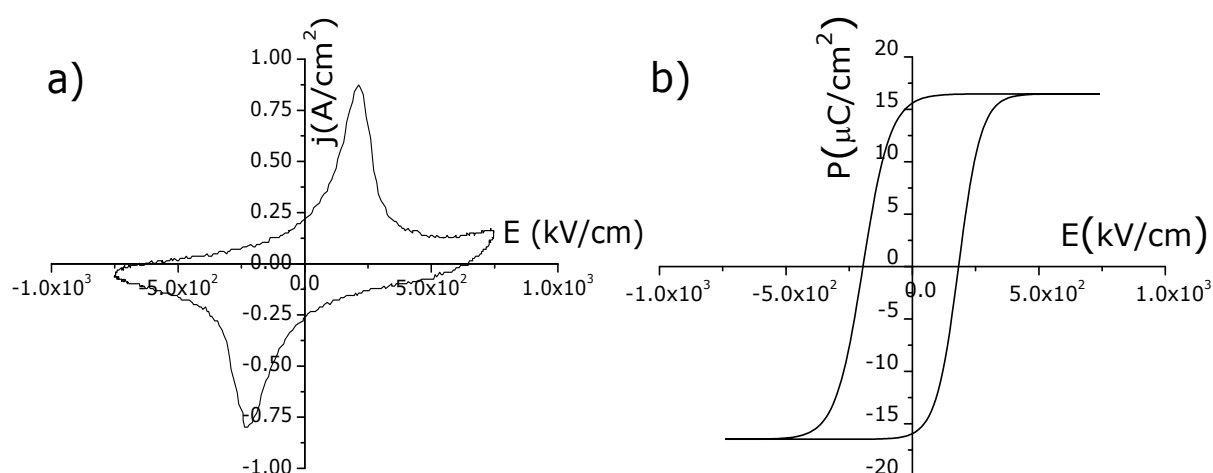
**Figura 4.16.** Imagen obtenida por FEG-SEM de la superficie de la lámina de  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA irradiada.

La caracterización eléctrica de las láminas confirmará si la fase perovskita detectada por DRX y que viene conformada en una microestructura homogénea conduce a unas propiedades ferroeléctricas adecuadas.

#### 4.2.3. Caracterización eléctrica de las láminas

La energía que absorbe el sol precursor de la irradiación UV gracias a la presencia de los complejos metálicos es invertida en romper enlaces de los compuestos orgánicos (C-O, C-N, C-C...) y en favorecer la constitución de nuevas uniones M-O-M en la película amorfa, que posteriormente se transformará en un óxido cristalino una vez tenga lugar un tratamiento térmico de cristalización. Además se ha comprobado, tanto por difracción de rayos X como por microscopía electrónica de barrido, que la presencia de dichos complejos metálicos permite la obtención de una única fase cristalina sin apreciable orientación preferente, que constituye una microestructura homogénea formada por granos bien definidos. De este modo se espera una adecuada respuesta ferroeléctrica en estas películas.

El ciclo I-V de la lámina irradiada de PT-MDEA (figura 4.17a) muestra máximos de densidad de corriente muy pronunciados, lo que pone de manifiesto una conmutación de dominios en el material y, por lo tanto, su comportamiento ferroeléctrico. El pequeño incremento de la densidad de carga en el extremo positivo del ciclo está indicando fugas de carga mínimas en el material. En nuestro trabajo, una reducida presencia de fugas en la película está indicando una buena calidad de las intercaras y homogeneidad en espesor.



**Figura 4.17.** Medidas de la respuesta ferroeléctrica de la lámina irradiada  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA, a) ciclo J-E y b) contribución de conmutación al ciclo de histéresis.

Por otra parte, el aspecto de los ciclos pone de manifiesto que los fenómenos de conducción asociados también son mínimos. La conducción que presenta un material depende de la presencia de defectos y porosidad en el mismo. Las vacantes y defectos cargados pueden quedar atrapados en los bordes de grano y en las paredes de dominio, impidiendo su movimiento. El anclaje de los dominios hace que éstos no conmuten, perjudicando la respuesta ferroeléctrica del material. El sistema químico sol-gel fotosensible que aquí se ha diseñado permite, por tanto, obtener láminas homogéneas con un reducido número de defectos y porosidad a una temperatura baja de  $400^\circ\text{C}$ . Además, la irradiación de las láminas con luz UV en atmósfera de oxígeno reduce la presencia de vacantes de oxígeno en las películas <sup>107</sup>, un tipo de

defecto muy común en las láminas delgadas, a través de la formación de ozono (O<sub>3</sub>) y especies activas de oxígeno (O (<sup>1</sup>D)).

Es necesario determinar los valores de polarización y campo coercitivo debidos únicamente a la contribución de la conmutación, puesto que la presencia de defectos en las láminas por pocos que sean anclan los dominios y, a pesar de que contribuyen a la polarización, no pueden conmutar. La figura 4.17 muestra la contribución de conmutación al ciclo de histéresis de la lámina. De esta medida se obtuvieron unos valores de polarización remanente y campo coercitivo de  $P_r \sim 15.8 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $E_c \sim 192 \text{ kV}/\text{cm}$ , respectivamente. El valor de polarización remanente es superior al obtenido en láminas de titanato de plomo por Kim y col.<sup>247</sup> a 700°C mediante la técnica de depósito químico de vapor ("Chemical Vapor Deposition", CVD), por Liu y col.<sup>248</sup> a 600°C usando la técnica sol-gel y por Pontes y col.<sup>249</sup> a 500°C mediante el método de precursores poliméricos. Pero además, el dato es lo suficientemente alto si se compara con otros valores de polarización obtenidos a una temperatura mucho mayor que 400°C como en los trabajos de Palkar<sup>250</sup>, Khan<sup>37</sup> o Dippel y col.<sup>22</sup>, que publicaron valores de  $P_r \sim 19.60 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $40 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $55 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$  trabajando a temperaturas de 700°C, 600°C y 650°C, respectivamente. Los valores de  $P_r$  obtenidos en estas láminas son superiores a los que actualmente está demandando la industria microelectrónica para la integración de láminas ferroeléctricas en dispositivos ( $10 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )<sup>214</sup>. De este modo, la lámina irradiada de PT-MDEA tiene una respuesta ferroeléctrica que la hace apta para su uso en aplicaciones como las descritas en el apartado 1.1.

En resumen, estos datos son mejores que los obtenidos en la sección 3.3.3 donde se abordaba el estudio de láminas que se preparaban incorporando el fotoactivador por simple adición al precursor de PT. El estudio por microscopía electrónica ha mostrado un mayor tamaño de grano para las láminas PT-MDEA preparadas incorporando el fotoactivador junto con el resto de reactivos que para las láminas PT-MDEA preparadas por simple adición

sobre el sol de PT. Xu y col.<sup>213</sup> ya proponían que un mayor tamaño de grano origina una respuesta ferroeléctrica con mayor polarización remanente, lo que aquí se cumple puesto que se obtiene un dato de  $P_r \sim 15.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  frente a  $P_r \sim 11.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  del capítulo anterior. El reflujo favorece la interacción del MDEA con los reactivos del PT, formándose los complejos metálicos que permiten la formación del  $\text{PbTiO}_3$  a baja temperatura a través de un aporte extra de energía en un proceso de autoignición, que tiene lugar a menor temperatura según la naturaleza del complejo metálico presente en el sol. De esta forma, la presencia de estos complejos permite obtener láminas de  $\text{PbTiO}_3$  con respuesta ferroeléctrica a temperaturas inferiores a las que se emplean habitualmente.

Esta es la menor temperatura publicada en la literatura para la fabricación de este tipo de películas con una respuesta ferroeléctrica tan elevada, lo que permite que puedan ser utilizadas en aplicaciones. Así, los complejos metálicos fotosensibles pueden ser de gran interés para la integración de óxidos funcionales en la microelectrónica.

Además, la capacidad del compuesto MDEA para formar complejos metálicos fotosensibles en disolución podría extenderse a un amplio rango de composiciones que contengan, al menos, un catión de configuración electrónica  $d^0$  o  $d^{10}$ . Esto abriría la posibilidad de utilizar la técnica de PCSD para la fabricación de láminas delgadas ferroeléctricas a baja temperatura de muy diversas composiciones.



### 4.3. Resumen

1. La interacción del fotoactivador MDEA con el sol precursor de  $\text{PbTiO}_3$  lleva a la formación de complejos metálicos en el sistema sol-gel, en los que intervienen los metales  $\text{Pb(II)}$  y  $\text{Ti(IV)}$ , y las moléculas MDEA como ligandos. Estos complejos se forman a través de la reacción de desplazamiento de los grupos acetilacetonato del reactivo de titanio (IV) por el compuesto MDEA y la reacción de adición del MDEA a la estructura en el reactivo de plomo (II). En ambos casos, el fotoactivador actúa como un ligando quelante tridentado a través de los oxígenos terminales y del par libre de electrones sobre el átomo de nitrógeno.
2. La estructura molecular de estos complejos metálicos permite la aparición de bandas de transferencia de carga entre los ligandos MDEA y los centros metálicos respectivos cuando el sistema es irradiado con luz UV. En el caso del  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , la configuración electrónica  $d^0$  supone la existencia de orbitales d vacíos capaces de alojar carga, lo que posibilita que los ligandos MDEA transfieran carga al centro metálico, teniendo lugar así bandas de transferencia de carga ligando-metal (TCLM). En cambio, cuando se trata del  $\text{Pb}^{\text{II}}$  la transferencia de carga tiene lugar desde el centro metálico hasta el ligando (TCML), puesto que al ser un catión de configuración electrónica  $d^{10}$  tiene los orbitales d llenos.
3. El estudio de descomposición térmica de los polvos derivados de los soles fotoactivados con MDEA muestra un pico fuertemente exotérmico debido a un fenómeno de autoignición. Además, la temperatura a la que aparece dicho pico está relacionada con la naturaleza de los complejos metálicos presentes en el sol precursor, lo que indica que la constitución del complejo metal-MDEA contribuye a la reducción de la temperatura de cristalización.

4. Los nuevos precursores presentan una alta fotosensibilidad a la radiación UV en el rango de 200-300 nm, lo que permite la fabricación de láminas delgadas de  $\text{PbTiO}_3$  mediante depósito fotoquímico de disoluciones (PCSD) a 400°C de temperatura. Las películas irradiadas preparadas a partir de sol fotoactivado con MDEA presentan una respuesta ferroeléctrica óptima ( $P_r \sim 15.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c \sim 192 \text{ kV}/\text{cm}$ ). Estos valores son comparables a los obtenidos en láminas similares pero procesadas a más altas temperaturas ( $>600^\circ\text{C}$ ), lo que hace viable su integración y funcionalidad en la tecnología CMOS y con la nueva generación de dispositivos electrónicos con sustratos flexibles.

# CAPÍTULO V

ACETILACETONATO DE PLOMO (II)  
COMO PORTADOR DEL CATIÓN  $\text{Pb}^{\text{II}}$   
EN PRECURSORES SOL-GEL DE  
 $\text{PbTiO}_3$  CON MDEA



La preparación de disoluciones precursoras fotosensibles con MDEA a partir de acetato de plomo (II) trihidratado y bis(acetilacetato) diisopropóxido de titanio (IV) resultaba en la formación de un complejo metálico en el cual los grupos acetilacetato se veían desplazados por el compuesto MDEA y los grupos acetato permanecían en la estructura molecular. Si la utilización de acetilacetato de plomo (II) como reactivo portador del catión  $\text{Pb}^{\text{II}}$  originara un complejo metálico  $\text{Pb}^{\text{II}}$ -MDEA en el cual los grupos acetilacetato permanecieran en la estructura molecular y además existieran transferencias de carga, entonces se obtendrían disoluciones precursoras con una mayor fotosensibilidad a la irradiación UV, puesto que a la absorción UV-vis por parte de la conjugación de los enlaces insaturados presentes en dicho ligando se le sumaría la fotosensibilidad del complejo metal-MDEA.

En el capítulo anterior se ha llevado a cabo un estudio estructural de los complejos metálicos formados a partir de la reacción de los precursores de titanio (IV) y plomo (II) (un alcóxido de titanio y un acetato de plomo) con el compuesto MDEA. De igual forma, en este capítulo se estudia el papel que desempeña el reactivo acetilacetato de plomo (II) en el sistema, analizando la posible formación de un complejo metálico que favoreciera la preparación de láminas delgadas ferroeléctricas de titanato de plomo a menor temperatura y/o con respuesta eléctrica mejorada respecto a la utilización del acetato de plomo (II) trihidratado como reactivo portador del catión  $\text{Pb}^{\text{II}}$ .

### 5.1. Formación del complejo metálico $\text{Pb}^{\text{II}}$ -MDEA utilizando como reactivo acetilacetato de plomo (II)

Los resultados obtenidos en el capítulo anterior han mostrado la formación de un complejo  $\text{Pb}^{\text{II}}$ -MDEA de alta absorción en la zona del UV, además de la formación de un complejo  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -MDEA en el que grupos MDEA han sido capaces de desplazar totalmente los ligandos acetilacetona inicialmente unidos al titanio en el reactivo de partida. Sorprende el hecho, no solamente de este desplazamiento, sino también la alta absorción en UV que presenta

### 5.1 Formación del complejo metálico $\text{Pb}^{\text{II}}$ -MDEA utilizando como reactivo acetilacetato de plomo (II)

---

este complejo metálico de titanio, apreciablemente más alta que la del alcóxido modificado con acetilacetona.

Cabe esperar por tanto que la reacción del reactivo acetilacetato de plomo (II) con N-metildietanolamina (MDEA) resulte en un complejo metálico  $\text{Pb}^{\text{II}}$ -MDEA de naturaleza similar al formado por la reacción del MDEA con acetato de plomo (II) trihidratado. Si el nuevo complejo  $\text{Pb(II)-MDEA}$  sintetizado en este capítulo presenta una estructura molecular muy próxima a la determinada en el capítulo IV, no sería factible una reducción de la temperatura de cristalización de las películas de  $\text{PbTiO}_3$  por debajo de los  $400^\circ\text{C}$  utilizando este nuevo precursor. Sin embargo, se podría esperar la formación de un complejo de plomo en el que no sólo participe el MDEA, sino también los grupos acetilacetona. En este caso sí se podría pensar en un incremento de la fotosensibilidad del precursor, lo que contribuiría a una reducción de la temperatura de formación de la perovskita de  $\text{PbTiO}_3$  utilizando estos nuevos soles.



Se trata, entonces, de comprobar si se consigue un incremento, si cabe, de la absorción UV por parte del sol precursor y de responsabilizar al complejo formado por interacción de MDEA con acetilacetato de plomo (II) de la fuerte absorción UV. El tipo de transferencias electrónicas que se puedan producir en él serán un indicativo de la intensidad de radiación absorbida y, por tanto, de su efectividad (mayor o menor que la de los complejos sintetizados en el capítulo anterior) en la preparación de láminas delgadas de PT a temperaturas inferiores a las habituales.

#### 5.1.1. Síntesis de los soles precursores

El estudio de la posible formación de un complejo metálico a través de la interacción química del reactivo acetilacetato de plomo (II) con MDEA se llevó a cabo a partir de la preparación de disoluciones de acetilacetato de plomo (II) y su posterior caracterización físico-química.

De este modo, se prepararon una disolución del reactivo acetilacetato de

plomo (II) utilizando 1,3-propanodiol como disolvente (disolución E) y un sol del reactivo acetilacetato de plomo (II) y MDEA en 1,3-propanodiol (sol F). La disolución E contiene acetilacetato de plomo (II) disuelto en 1,3-propanodiol en una relación molar  $Pb(II)/HO(CH_2)_3OH$  de 1.0/5.0. Se preparó mediante calentamiento y agitación magnética de la mezcla anterior en atmósfera de aire y tiene un contenido en plomo de  $\sim 12\%Pb$  en peso. La disolución E presenta baja estabilidad a temperatura ambiente, lo que se observa por una rápida formación de precipitado. El sol F se obtuvo mediante la reacción a reflujo en atmósfera de aire de acetilacetato de plomo (II), 1,3-propanodiol añadido en una relación molar 1.0/5.0 de  $Pb(II)/HO(CH_2)_3OH$  y el fotoactivador MDEA incorporado en una relación molar 1.0/5.0 de  $Pb(II)/MDEA$ . El sol F presenta una concentración de 0.72 M y una densidad de 1.30 g/mL. Las fotografías de la figura 5.1 muestran que la adición del fotoactivador supone una interacción química puesto que, mientras que la disolución E no es estable a temperatura ambiente y precipita, el sol F no presenta problemas de solubilidad y tiene una coloración más oscura.

Soles Pb (II)	
 <b>Disolución E</b> $\sim 12\%Pb$ en peso Inestable $T_{amb}$	Sin fotoactivador MDEA
 <b>Sol F</b> 0.72 M 1.30 g/mL	Con fotoactivador MDEA

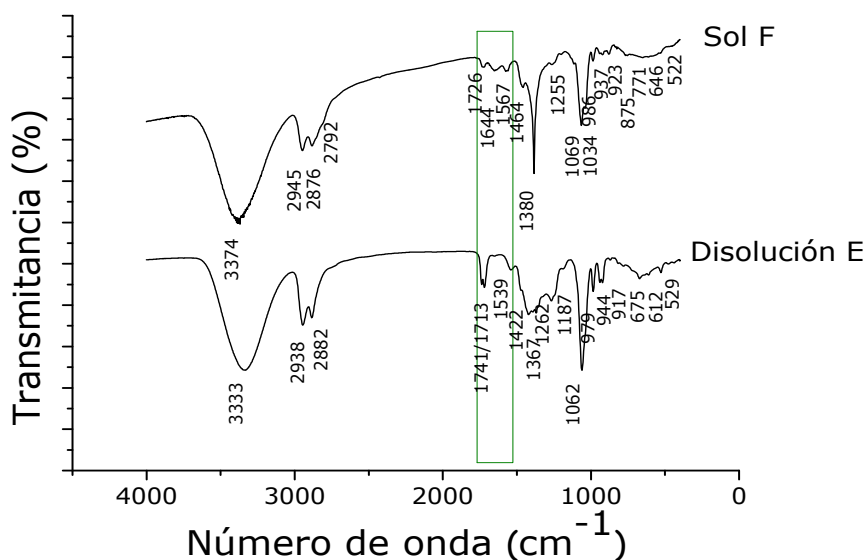
**Figura 5.1.** Aspecto y características físico-químicas de la disolución de acetilacetato de plomo (II) en 1,3-propanodiol, donde se observa la formación de precipitado (disolución E) y del sol obtenido por la reacción de acetilacetato de plomo (II) con MDEA y con 1,3-propanodiol (sol F).

### 5.1.2. Caracterización físico-química de los soles precursores

El estudio físico-químico de los soles precursores sintetizados que se realizó para la determinación de la estructura de las especies formadas en disolución comprende diversas técnicas de caracterización tales como espectroscopía IR, espectroscopía UV-vis o resonancia magnética nuclear  $^1H$ -RMN y  $^{13}C$ -RMN.

#### 5.1.2.1. Espectroscopía infrarroja

El estudio de ambos soles mediante espectroscopía IR refleja las bandas de los grupos funcionales contenidos en los reactivos presentes y la ausencia de bandas asociadas a grupos que desaparecen como resultado de una reacción química. Así, de los espectros en la figura 5.2 se confirma que la adición del compuesto MDEA supone, al igual que sucedía con el reactivo bis(acetilacetionato) diisopropóxido de titanio (IV) (ver figura 4.4b), la sustitución de los ligandos acetilacetionato por grupos MDEA.



**Figura 5.2.** Espectros de absorción IR de los soles Pb-diol (disolución E) y Pb-diol + MDEA (sol F).

Esto explica la disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a los ligandos acetilacetionato si se compara el espectro de la disolución E con el espectro del sol F (señalizadas en el la figura 5.2) <sup>215</sup>. En la disolución E las



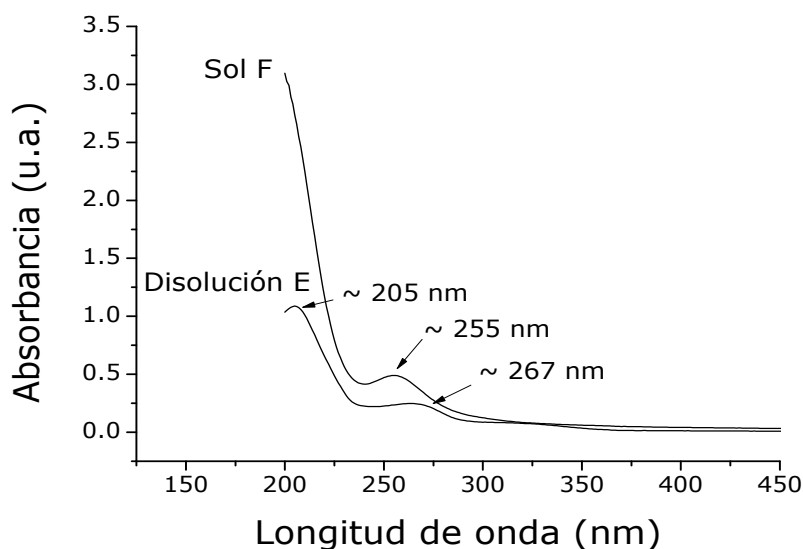
bandas  $\nu$  (C-C) +  $\nu$  (C-O) y  $\nu$  (C-O) +  $\nu$  (C-C) aparecen combinadas a  $\sim 1741/1713\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1539\text{ cm}^{-1}$ , la banda  $\delta$  ( $C_{sp^3}$ -H) a  $\sim 1422\text{ cm}^{-1}$  y la vibración  $\nu$  (C-O) a  $\sim 1062\text{ cm}^{-1}$ . Tal y como sucedía en el caso del alcóxido de titanio modificado con acetilacetona, el doblete a  $\sim 1741/1713\text{ cm}^{-1}$  en la disolución E, asociado a la tensión  $\nu$  (C=O) de la forma cetónica de la acetilacetona, pasa a ser una única banda a  $\sim 1726\text{ cm}^{-1}$  cuando se incorpora MDEA. En el sol F se distinguen por lo tanto las bandas asociadas a los grupos carbonilo de la acetilacetona libre en sus formas cetónica ( $\nu$  (C=O)  $\sim 1726\text{ cm}^{-1}$ ) y enólica ( $\nu$  (C=O)  $\sim 1644\text{ cm}^{-1}$ ), (ver estas bandas de la acetilacetona libre en la figura insertada 4.4b del capítulo 4) pero con muy poca intensidad, puesto que la mayoría de la acetilacetona ha sido destilada.

#### 5.1.2.2. Espectroscopía ultravioleta-visible

La idea original que ha llevado a utilizar el reactivo acetilacetato de plomo (II) como portador del  $Pb(II)$  es potenciar la absorción UV de las disoluciones precursoras para, de esta forma, mejorar el proceso de fabricación de láminas mediante PCSD. Por este motivo, es importante determinar la absorción UV en el sol que resulta de utilizar el acetilacetato de plomo (II) como reactivo portador de los cationes  $Pb^{II}$ .

La figura 5.3 muestra el espectro de absorción UV de la disolución E y el sol F. El sol F presenta una mayor absorción de luz UV a lo largo de todo el espectro y, al igual que para los complejos  $Ti^{IV}$ -MDEA y  $Pb^{II}$ -MDEA propuestos en el capítulo 4 (figura 4.5), se detecta un máximo de absorción a  $\sim 255\text{ nm}$ , característico del enlace nitrógeno-plomo que favorece la transferencia de carga desde el centro metálico hasta el ligando MDEA.

Además, el máximo a  $\sim 267\text{ nm}$  en la disolución E asociado a los ligandos acetilacetato<sup>142</sup> desaparece con la adición del fotoactivador, al igual que se observa en el estudio mediante espectroscopía IR (ver figura 5.2).

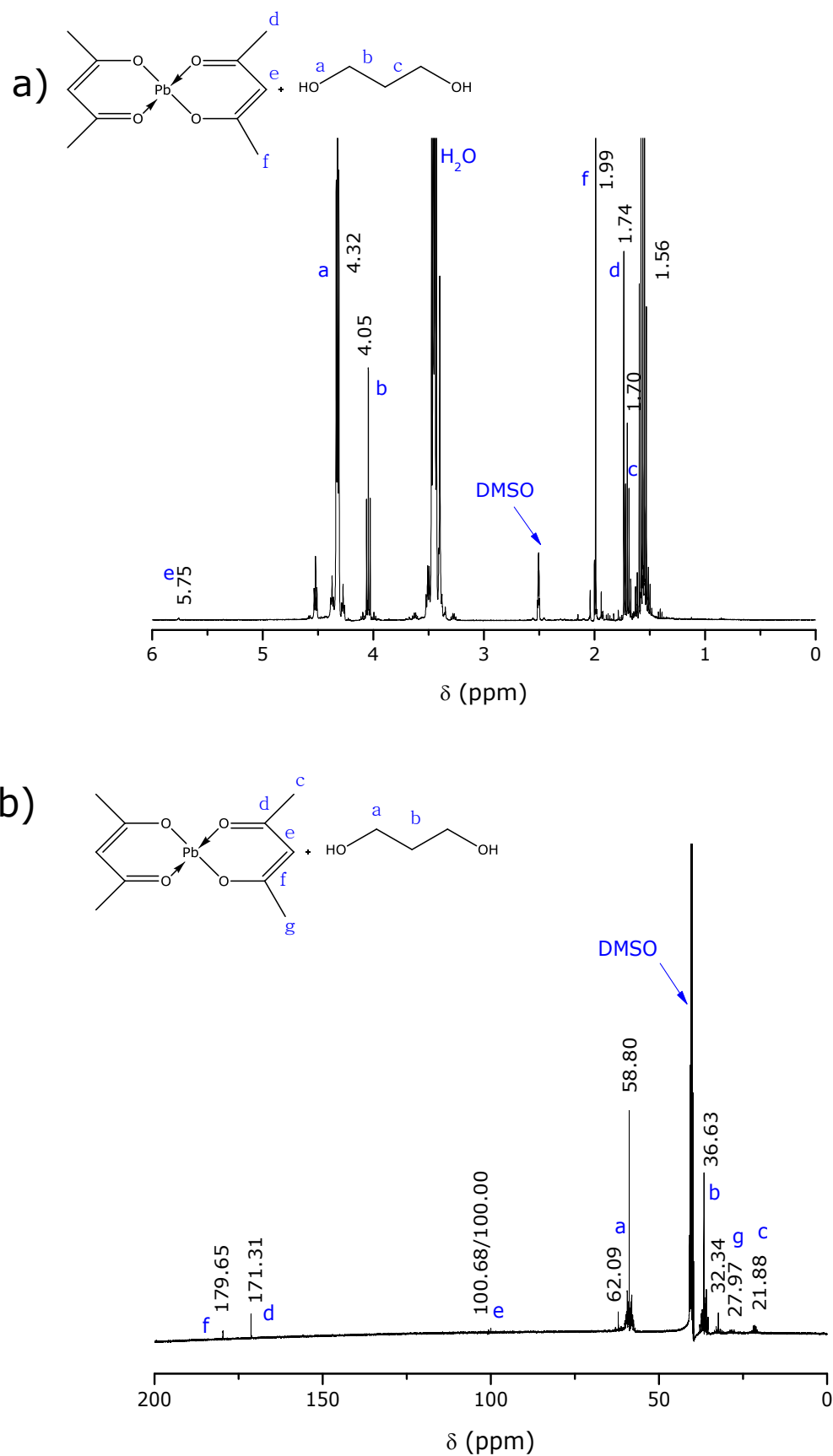


**Figura 5.3.** Espectros de absorción UV-vis de los soles Pb-diol (disolución E) y Pb-diol + MDEA (sol F).

### 5.1.2.3. Resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN) y de carbono ( $^{13}\text{C}$ -RMN)

La similitud de estos resultados con los obtenidos en el capítulo 4 sugiere que se pudiera constituir un complejo metálico  $\text{Pb}^{\text{II}}$ -MDEA de estructura similar al propuesto en el citado capítulo; además, de nuevo se confirma con los resultados obtenidos hasta el momento el sorprendente desplazamiento de los ligandos acetilacetona por grupos MDEA en el nuevo complejo metálico formado. No obstante, para corroborar que la hipótesis de formación de un complejo  $\text{Pb}^{\text{II}}$ -MDEA similar al incorporar el metal como acetilacetato es cierta es necesario un estudio detallado de la disolución E y el sol F mediante resonancia magnética nuclear de protón y de carbono.

La figura 5.4 muestra los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN para la disolución E. Se observan los desplazamientos químicos del disolvente 1,3-propanodiol: las señales de protón  $\delta\text{H}_a \sim 4.32$  ppm (singlete),  $\delta\text{H}_b \sim 4.05$  ppm (tripleto),  $\delta\text{H}_c \sim 1.70/1.56$  ppm (quintuplete) y las señales de carbono  $\delta\text{C}_a \sim 62.09/58.80$  ppm y  $\delta\text{C}_b \sim 36.63/32.34$  ppm.



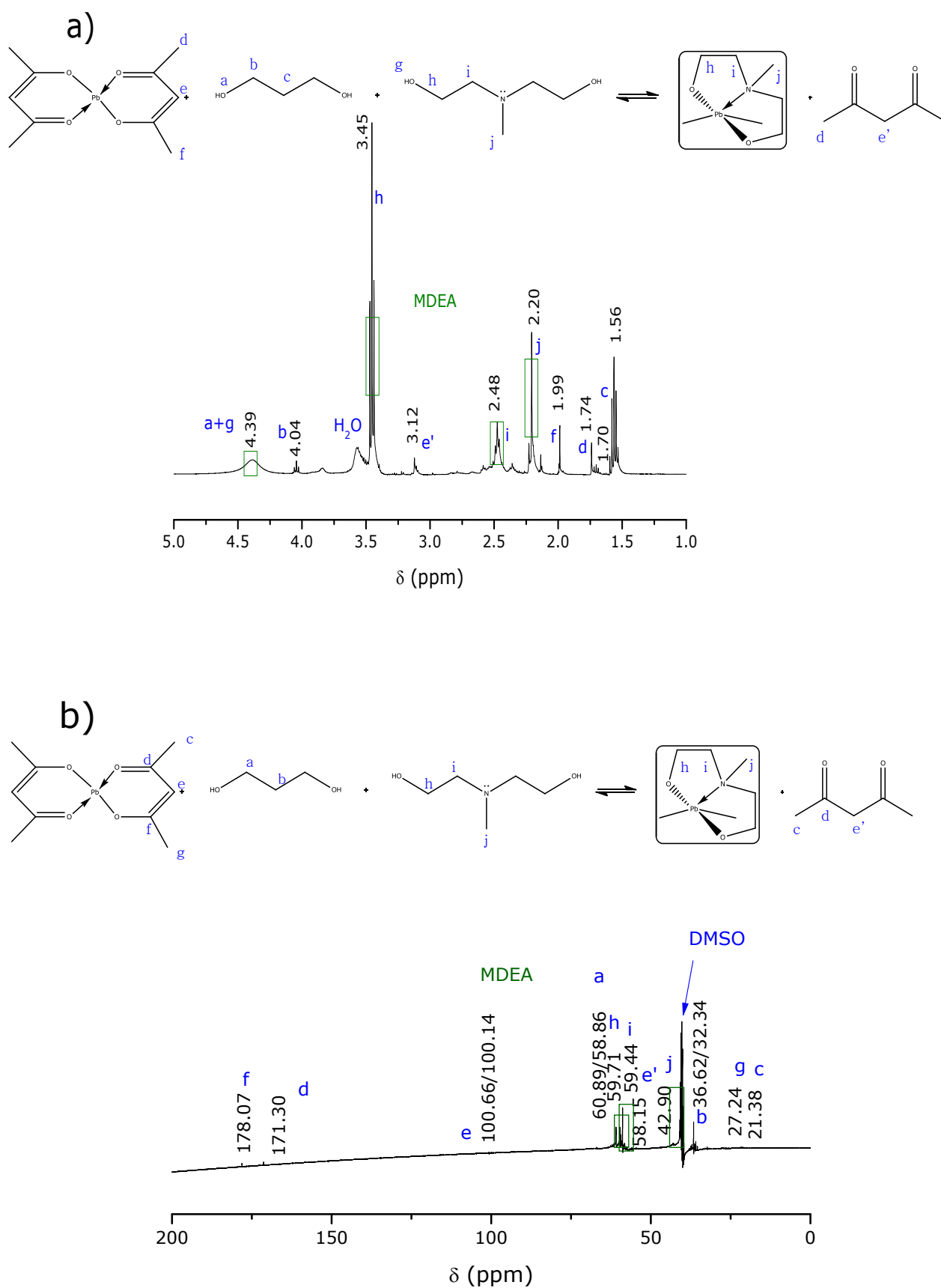
**Figura 5.4.** a)  $^1\text{H}$ -RMN y b)  $^{13}\text{C}$ -RMN de la disolución E.

Además, se detectan los desplazamientos químicos del reactivo acetilacetato: las señales de  $^1H$ -RMN  $\delta H_e \sim 5.75$  ppm (singlete),  $\delta H_f \sim 1.99$  ppm (singlete) y  $\delta H_d \sim 1.74$  ppm (singlete) y las señales de  $^{13}C$ -RMN  $\delta C_f \sim 179.65$  ppm,  $\delta C_d \sim 171.31$  ppm,  $\delta C_e \sim 100.68/100.00$  ppm,  $\delta C_g \sim 27.97$  ppm y  $\delta C_c \sim 21.88$  ppm. Esta asignación está en consonancia con la propuesta en el anterior capítulo, donde las señales del disolvente 1,3-propanodiol y de los grupos acetilacetona del reactivo de titanio son detectados a desplazamientos químicos similares (ver figura 4.8). Las ligeras diferencias se justifican con las variaciones del entorno químico que se producen debido a la presencia del isopropanol en el caso del titanio y a un cambio en el centro metálico al que el grupo acetilacetato está unido.

Si se prepara el sol con fotoactivador MDEA, entonces el espectro de resonancia que se obtiene es el que muestra la figura 5.5, correspondiente al sol F. Los desplazamientos químicos del disolvente 1,3-propanodiol se mantienen: las señales de protón a  $\delta H_a \sim 4.39$  ppm (singlete),  $\delta H_b \sim 4.04$  ppm (triplete),  $\delta H_c \sim 1.70/1.56$  ppm (quintuplete) y las señales de carbono  $\delta C_a \sim 60.89/58.86$  ppm y  $\delta C_b \sim 36.62/32.34$  ppm.

En cambio, respecto al reactivo acetilacetato se mantienen los desplazamientos  $\delta H_f \sim 1.99$  ppm (singlete) y  $\delta H_d \sim 1.74$  ppm (singlete), en este caso disminuyendo su intensidad, pero además desaparece la señal  $\delta H_e \sim 5.75$  ppm (singlete) y se detecta un nuevo desplazamiento a  $\delta H_{e'} \sim 3.12$  ppm (singlete). Las señales de  $^{13}C$ -RMN  $\delta C_f \sim 178.07$  ppm,  $\delta C_d \sim 171.30$  ppm,  $\delta C_e \sim 100.66/100.14$  ppm,  $\delta C_g \sim 27.24$  ppm y  $\delta C_c \sim 21.38$  ppm se mantienen pero aparecen con tan poca intensidad que apenas se distinguen, y además se detecta una nueva señal a  $\delta C_{e'} \sim 58.15$  ppm. Estas nuevas señales están asociadas a una molécula de acetilacetona libre <sup>218</sup>.

Por otra parte, se observan los desplazamientos correspondientes al compuesto MDEA (indicados en la figura 5.5 con un recuadro) tanto de protón:  $\delta H_g \sim 4.39$  ppm (singlete),  $\delta H_h \sim 3.45$  ppm (triplete),  $\delta H_i \sim 2.48$  ppm (triplete) y  $\delta H_j \sim 2.20$  ppm (singlete), como de carbono:  $\delta C_h \sim 59.71$  ppm,  $\delta C_i \sim 59.44$  ppm y  $\delta C_j \sim 42.90$  ppm.



**Figura 5.5.** a)  $^1\text{H}$ -RMN y b)  $^{13}\text{C}$ -RMN del sol F.

## 5.1 Formación del complejo metálico $Pb^{II}$ -MDEA utilizando como reactivo acetilacetato de plomo (II)

### 5.1.3. Discusión sobre la estructura molecular del complejo metálico formado con MDEA

La tabla 5.1 recoge los resultados de la espectroscopía IR, espectroscopía UV-vis,  $^1H$ -RMN y  $^{13}C$ -RMN de la disolución E y el sol F de forma conjunta.

**Tabla 5.1.** Resumen de los resultados de la disolución E y el sol F a través de las distintas técnicas de determinación estructural.

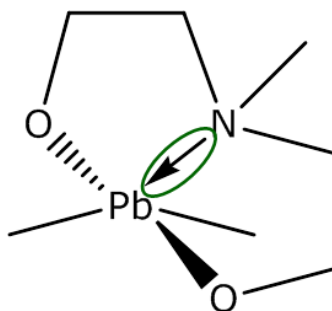
\*La multiplicidad está abreviada como: s=singlete, d=doblete, t=tripleto, q=quintuplete

Substancia		Espectroscopía UV $\lambda_{max}$ (nm)	Espectroscopía IR $\bar{\nu}$ ( $cm^{-1}$ )	$^1H$ -RMN $\delta$ (ppm)*	$^{13}C$ -RMN $\delta$ (ppm)
Disolución E	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH		$\nu$ (O-H) 3333 $\nu$ (C <sub>sp3</sub> -H) 2938, 2882 $\delta$ (C <sub>sp3</sub> -H) 1500-1200 $\nu$ (C-O) 1062, 979	$\delta$ OH 4.32 (s) $\delta$ CH <sub>2</sub> OH 4.05 (t) $\delta$ CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 1.70/1.56 (q)	$\delta$ CH <sub>2</sub> OH 62.09/58.80 $\delta$ CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 36.63/32.34
	(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pb	205 267	$\nu$ (C=O) 1741/1713, 1539 $\delta$ (C <sub>sp3</sub> -H) 1500-1200 $\nu$ (C-O)~1000 $\nu$ (Pb-O-Pb) 700-500	$\delta$ CH <sub>3</sub> CH=C 5.75 (s) $\delta$ CH <sub>3</sub> C-O 1.99 (s) $\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 1.74 (s)	$\delta$ CH <sub>3</sub> C-O 179.65 $\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 171.36 $\delta$ CH <sub>3</sub> CH=C 100.68/100.00 $\delta$ CH <sub>3</sub> C-O 27.97 $\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 21.88
Sol F	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	255	$\nu$ (O-H) 3374 $\nu$ (C <sub>sp3</sub> -H) 2945, 2876 $\delta$ (C <sub>sp3</sub> -H) 1500-1200 $\nu$ (C-O) 1069, 986	$\delta$ OH 4.39 (s) $\delta$ CH <sub>2</sub> OH 4.04 (t) $\delta$ CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 1.70/1.56 (q)	$\delta$ CH <sub>2</sub> OH 60.89/58.86 $\delta$ CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 36.62/32.34
	(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pb		$\nu$ (C=O) 1726/1644, 1567 $\delta$ (C <sub>sp3</sub> -H) 1500-1200 $\nu$ (C-O)~1000 $\nu$ (Pb-O-Pb) 700-500	$\delta$ O=CCH <sub>2</sub> C= 3.12 (s) $\delta$ CH <sub>3</sub> C-O 1.99 (s) $\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 1.74 (s)	$\delta$ CH <sub>3</sub> C-O 178.07 $\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 171.30 $\delta$ CH <sub>3</sub> CH=C 100.66/100.14 $\delta$ O=CCH <sub>2</sub> C=O 58.15 $\delta$ CH <sub>3</sub> C-O 27.24 $\delta$ CH <sub>3</sub> C=O 21.38
	CH <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>		$\nu$ (C <sub>sp3</sub> -H) 2792 $\delta$ (C <sub>sp3</sub> -H) 1464 $\nu$ (C-N) 1069 $\nu$ (C-O) 1034	$\delta$ OH 4.39 (s) $\delta$ CH <sub>2</sub> OH 3.45 (t) $\delta$ CH <sub>2</sub> N 2.48 (t) $\delta$ CH <sub>3</sub> N 2.20 (s)	$\delta$ CH <sub>2</sub> OH 59.71 $\delta$ CH <sub>2</sub> N 59.44 $\delta$ CH <sub>3</sub> N 42.90

La aparición de los desplazamientos químicos del MDEA junto con el hecho de que las señales del reactivo acetilacetato disminuyan y aparezcan las nuevas señales asignadas como  $\delta H_e \sim 3.12$  ppm y  $\delta C_e \sim 58.15$  ppm se explicaría, tal y como sugerían los resultados de espectroscopía IR y UV-vis, con la sustitución de los grupos acetilacetato por una molécula de fotoactivador.

Por otra parte, los resultados de espectroscopía UV apuntan a la presencia de un enlace nitrógeno-centro metálico en la estructura que se forma. De esta manera, la estructura molecular que presentaría en disolución el complejo  $Pb^{II}$ -MDEA constituido a partir de acetilacetato de plomo (II) sería similar a la que presenta el formado a partir de acetato de plomo (II) trihidratado (ver figura 4.12b). En este caso MDEA también actuaría como ligando quelante tridentado, donde existe un enlace entre el nitrógeno y el metal, entre los

que tendría lugar una transferencia de carga metal-ligando, caracterizada por el máximo de absorción a  $\sim 255$  nm. Este tipo de estructura (ver figura 5.6), consistente con los resultados presentados hasta el momento, es muy abundante<sup>242-245</sup> en los metalorgánicos de metales con configuración  $d^{10}$  con ligandos análogos a MDEA. En esta estructura quedarían disponibles dos enlaces a través de los cuales el monómero se integraría en la red tridimensional.



**Figura 5.6.** Estructura más probable propuesta para el monómero del complejo plomo (II)-MDEA formado por reacción de MDEA con el reactivo acetilacetonato de plomo (II).



La formación de un complejo metálico análogo al propuesto en el capítulo anterior por interacción de MDEA con acetato de plomo (II) trihidratado podría indicar que las películas preparadas a partir de soles PT-MDEA con acetilacetonato de plomo (II) tendrían unas propiedades y respuesta ferroeléctrica similares. Por tanto, para determinar si el reactivo con acetilacetona es una mejor opción respecto al que contiene acetato en lo que respecta a la temperatura de cristalización y a la respuesta ferroeléctrica de las láminas delgadas de titanato de plomo preparadas es necesario, no sólo un estudio de las propiedades del sol precursor PT-MDEA tal como se ha recogido en la presente sección, sino también de las láminas fabricadas a partir de él.

## 5.2. Láminas de titanato de plomo preparadas a partir de acetilacetionato de plomo (II) como reactivo

El siguiente paso es comprobar el efecto que produce la utilización de acetilacetionato de plomo (II) como reactivo portador de plomo en las propiedades finales de las láminas de titanato de plomo preparadas mediante PCSD.

### 5.2.1. Caracterización de los soles precursores preparados a partir de acetilacetionato de plomo (II)

Se hizo un estudio de las propiedades físico-químicas de los soles precursores de PT y PT-MDEA obtenidos a partir de acetilacetionato de plomo (II) y se compararon con los resultados de dichos soles preparados a partir de acetato de plomo (II) trihidratado. Para ello se prepararon disoluciones de PT y PT-MDEA 1.0/5.0 utilizando acetilacetionato de plomo (II) como reactivo portador del catión  $\text{Pb}^{\text{II}}$ .

Soles $\text{PbTiO}_3$	
 Sol PT 1.37 M 1.36 g/mL	Sin fotoactivador MDEA
 Sol PT-MDEA 0.76 M 1.25 g/mL	Con fotoactivador MDEA

**Figura 5.7.** Aspecto y características físico-químicas de los soles precursores de  $\text{PbTiO}_3$  y  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA preparados a partir del reactivo acetilacetionato de plomo (II).

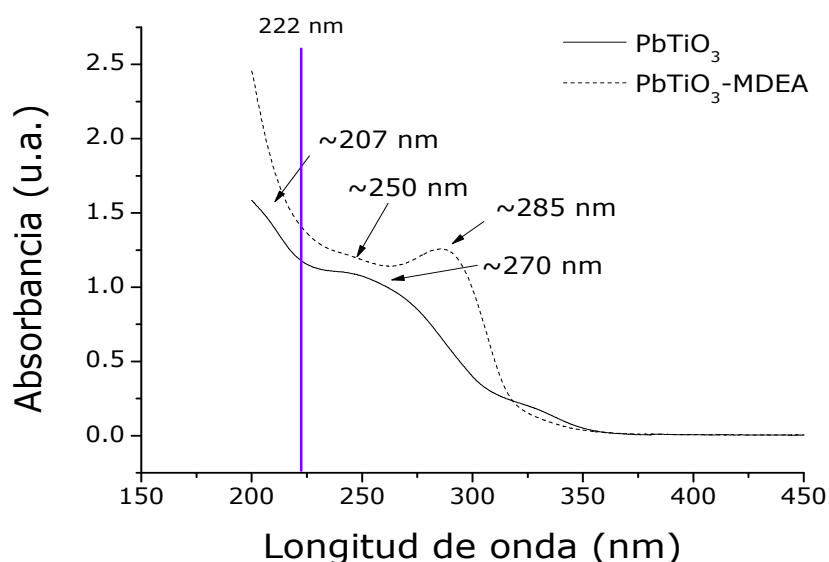
De esta forma, se obtuvieron dos disoluciones madre: un sol de PT de color rojizo, algo menos oscuro que el sol PT-MDEA preparado a partir de acetato de plomo (II) trihidratado (figura 4.2), concentración 1.37 M y densidad 1.36



g/mL, y un sol de PT-MDEA de color marrón muy oscuro, casi negro, de concentración y densidad 0.76M y 1.25 mg/mL, respectivamente. Las viscosidades de las disoluciones llevadas a 0.5M fueron 93.57 y 85.59 cP para PT y PT-MDEA, respectivamente. El aspecto de estos soles se corresponde con las fotografías mostradas en la figura 5.7.

El primer estudio que se realizó sobre estas muestras fue su absorción UV. La figura 5.8 muestra un aumento de la absorción según el orden esperado:  $A_{\text{PT}} < A_{\text{PT-MDEA}}$  puesto que la incorporación de MDEA en el sistema supone un incremento de la presencia de agentes capaces de absorber la radiación UV y cuantos más componentes fotosensibles contenga el sol precursor, más intensamente absorberá éste.

Pero además se observa la aparición de un máximo a  $\sim 250$  nm, también detectado en los sistemas PT-MDEA de capítulos anteriores (ver figuras 3.4, 4.5, 4.13) y en la figura 5.3 ( $\sim 255$  nm), propio del enlace entre el nitrógeno y el átomo de plomo (II) presente en el complejo metálico propuesto, entre los que existiría una transferencia de carga metal-ligando que también contribuiría a un aumento de la absorción UV-visible del sol precursor.



**Figura 5.8.** Espectros de absorción UV-vis de los soles precursores de  $\text{PbTiO}_3$  y  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA preparados a partir de acetilacetato de plomo (II) en concentración molar  $10^{-5}$  M en agua.

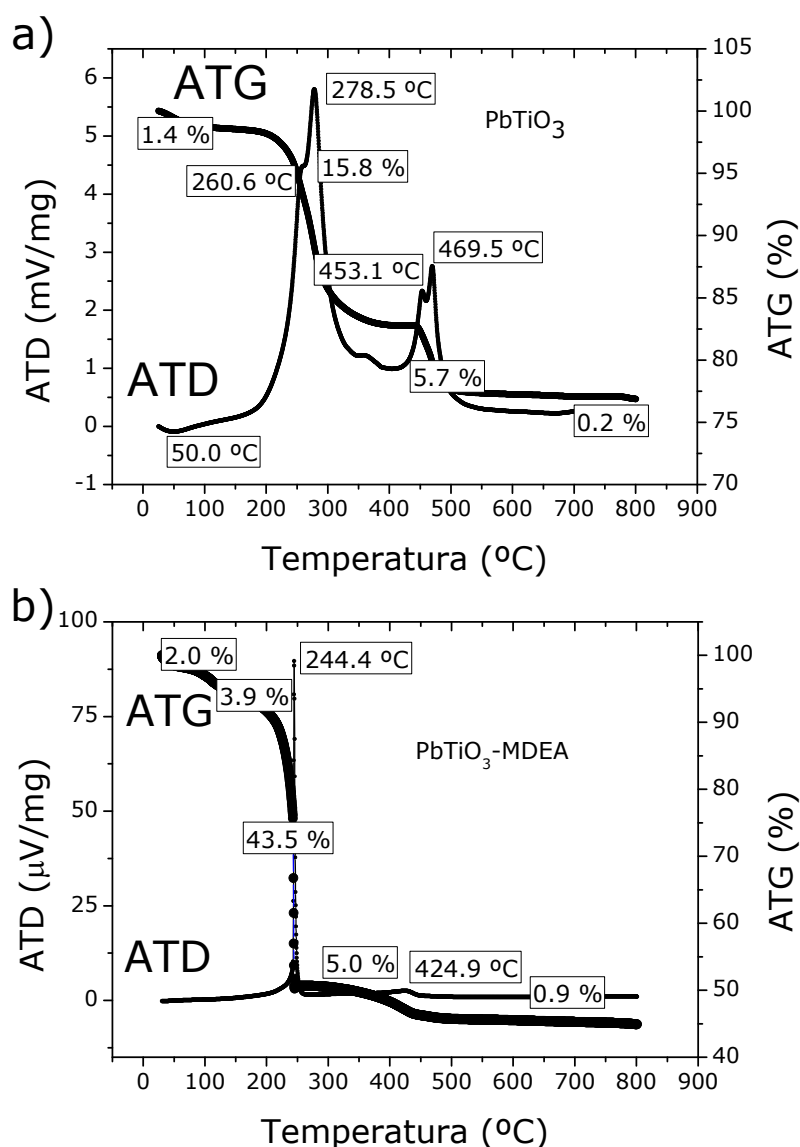
La absorbancia del sol PT-MDEA preparado a partir de acetilacetato de plomo (II) es ligeramente superior a la absorbancia del PT-MDEA preparado con acetato de plomo (II) trihidratado (figura 4.13). No obstante, las medidas de absorción IR y RMN ponen de manifiesto que los grupos acetilacetato, los responsables de un posible aumento en la absorción, son desplazados por MDEA.

Por otra parte, el estudio de la descomposición térmica muestra un patrón similar al de los soles de PT y PT-MDEA estudiados en capítulos previos. En la figura 5.9 se observa que el sol que contiene el compuesto MDEA presenta el pico fuertemente exotérmico asociado a un fenómeno de autoignición<sup>192-195, 197, 198, 200, 216, 217</sup>, propio de sistemas con un alto contenido en orgánicos y con presencia de nitrógeno.

Ya se ha discutido anteriormente que la temperatura a la que este pico es detectado está relacionada con la naturaleza de los complejos metálicos formados en el sistema. El pico exotérmico en el sol PT-MDEA está situado a mayor temperatura que en sol PT-MDEA preparado a partir de acetato de plomo (II) trihidratado representado en la figura 4.14 (~244°C del primero frente a ~213°C del segundo), lo que podría implicar una mayor integración del átomo de plomo (II) en la red tridimensional que conforma el sol cuando es incorporado en el sistema como acetilacetato.

Sin embargo, esto no puede verificarse a partir de los resultados observados. En cualquier caso y a la vista de los resultados, el complejo metálico  $Pb^{II}$ -MDEA formado a partir del reactivo acetilacetato de plomo (II) parece reducir la temperatura de cristalización del óxido  $PbTiO_3$  en menor medida que el complejo formado a partir del reactivo acetato de plomo (II) trihidratado.

No obstante, es necesario determinar de qué forma afecta la incorporación del plomo como acetilacetato al comportamiento eléctrico de las láminas de titanato de plomo.



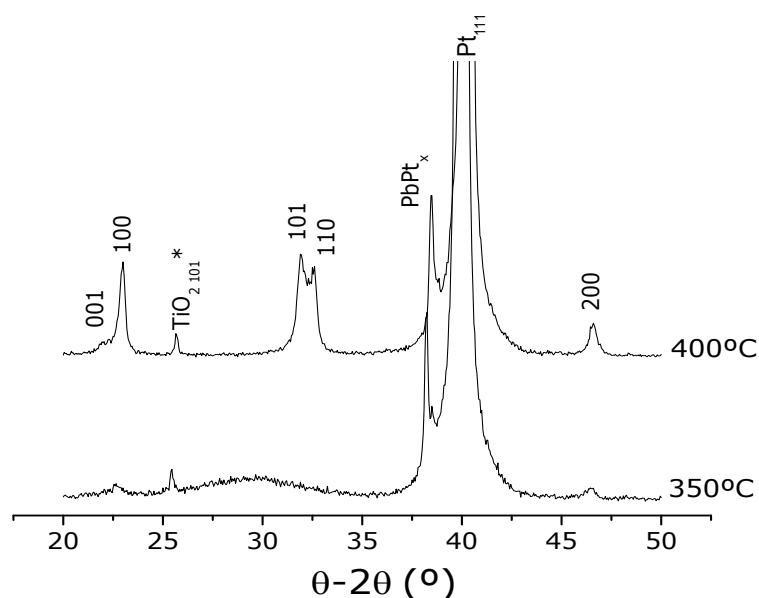
**Figura 5.9.** Estudio de la descomposición térmica (ATG/ATD) en atmósfera dinámica de oxígeno del gel derivado de los soles precursores de a)  $\text{PbTiO}_3$  y b)  $\text{PbTiO}_3\text{-MDEA}$  preparados a partir de acetilacetato de plomo (II) tras su secado a 100°C. No se usa la misma escala para facilitar la visualización de los resultados.

### 5.2.2. Caracterización de las láminas de $\text{PbTiO}_3$ preparadas a partir de acetilacetato de plomo (II)

Se prepararon láminas irradiadas de PT-MDEA utilizando como reactivo acetilacetato de plomo (II) para verificar si se produce una reducción de la temperatura de cristalización o una mejora de la respuesta ferroeléctrica

respecto a las láminas irradiadas de PT-MDEA preparadas a partir de acetato de plomo (II) trihidratado.

En primer lugar, se cristalizaron láminas a 350°C utilizando irradiación UV, para estudiar si es posible reducir la temperatura de formación de la película de  $\text{PbTiO}_3$  por debajo de la temperatura mínima de 400°C conseguida en el estudio mostrado en capítulos anteriores. La figura 5.10 presenta los patrones de DRX para ambas láminas.



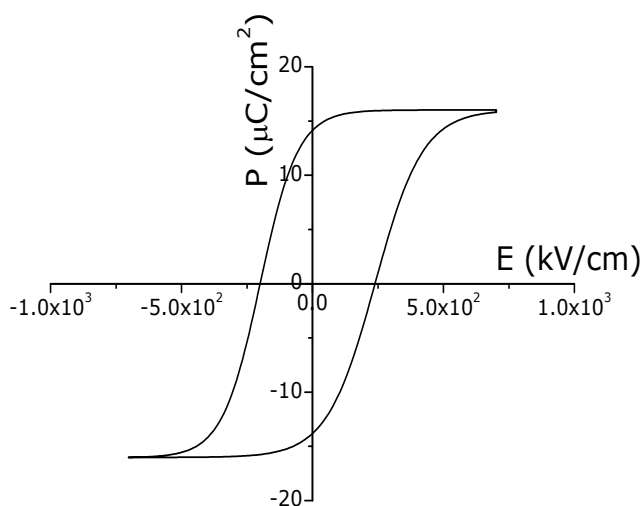
**Figura 5.10.** Patrones de difracción de rayos X de las láminas  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA preparadas a partir de acetilacetato de plomo (II) con irradiación UV y tratadas térmicamente en un horno RTP a 350°C y 400°C en atmósfera de oxígeno.

\*Se observa la reflexión (101) correspondiente al  $\text{TiO}_2$  que contiene el sustrato.

Cuando la lámina se prepara a 400°C, pueden observarse las reflexiones asociadas a la fase ferroeléctrica de titanato de plomo con estructura perovskita (JCPDS-ICDD 06-0452) y no se detectan los picos correspondientes a la fase secundaria no ferroeléctrica con estructura tipo pirocloro (JCPDS-ICDD 26-0142) <sup>202</sup>. Sin embargo, si la lámina se prepara a 350°C se obtiene un patrón de difracción en el que no se detectan las reflexiones correspondientes al  $\text{PbTiO}_3$ , indicando la no formación de esta fase perovskita a esta temperatura, a pesar de la utilización de luz UV para fomentar la formación de fases cristalinas a bajas temperaturas. Al igual que

ocurría en el caso de láminas preparadas a partir de soles de PT-MDEA incorporando el plomo como acetato de plomo (II) trihidratado, una temperatura de  $350^\circ\text{C}$  no es suficiente para obtener láminas de titanato de plomo cristalizadas adecuadamente. En ningún caso las láminas fabricadas a  $350^\circ\text{C}$  presentaban respuesta ferroeléctrica, puesto que no se conseguiría la cristalización de la fase perovskita (ver sección 4.2.1), responsable de la ferroelectricidad en el titanato de plomo. Es necesario un tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$  para que se produzca una cristalización de la fase en los sistemas que incorporan ambos reactivos de plomo.

Por último, se estudió la respuesta ferroeléctrica de la lámina irradiada de PT-MDEA preparada con acetilacetato de plomo (II) a  $400^\circ\text{C}$ . La figura 5.11 refleja exclusivamente la contribución de conmutación del ciclo de histéresis, de donde se obtuvieron unos valores de polarización remanente y campo coercitivo de  $P_r \sim 14.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $E_c \sim 219 \text{ kV}/\text{cm}$ , respectivamente.



**Figura 5.11.** Ciclo de histéresis ferroeléctrica de la lámina irradiada  $\text{PbTiO}_3$ -MDEA preparada a partir de acetilacetato de plomo (II).

Estos datos son similares a aquellos obtenidos en el capítulo anterior para láminas de PT-MDEA preparadas a partir del reactivo acetato de plomo (II) trihidratado bajo irradiación UV y en atmósfera de oxígeno en un horno RTP a

400°C,  $P_r \sim 15.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $E_c \sim 192 \text{ kV}/\text{cm}$  (ver figura 4.17). Esto reforzaría la idea de que, a pesar de que este sistema utiliza como portador del cation  $\text{Pb}^{\text{II}}$  el reactivo acetilacetionato de plomo (II), no existe un incremento significativo de la fotosensibilidad del sol precursor sintetizado respecto a la utilización del acetato de plomo (II) trihidratado, puesto que el complejo metálico  $\text{Pb}^{\text{II}}$ -MDEA que se forma en ambos casos es de naturaleza similar, lo que se traduce en propiedades y respuesta ferroeléctrica parecidas.

Por lo tanto, tras los resultados discutidos a lo largo de este capítulo se concluye que la utilización de acetilacetionato de plomo (II) permite obtener láminas delgadas a 400°C con una respuesta ferroeléctrica que posibilita su aplicabilidad en dispositivos microelectrónicos y memorias no volátiles<sup>214</sup>. Sin embargo, la utilización de dicho reactivo frente al acetato de plomo (II) trihidratado no supone una mejora sustancial en cuanto a prestaciones de las láminas de PT obtenidas; la elección de un reactivo u otro vendrá marcada por el precio o por la disponibilidad comercial.

### 5.3. Resumen

1. La reacción del compuesto MDEA con el acetilacetato de plomo (II) supone el desplazamiento de los grupos acetilacetato por parte de MDEA, lo que lleva a la obtención de un complejo metálico de naturaleza similar al complejo obtenido cuando el fotoactivador se incorpora a disoluciones precursoras que utilizan como portador del catión  $\text{Pb}^{\text{II}}$  el acetato de plomo (II) trihidratado.
2. La utilización del reactivo acetilacetato de plomo (II) no permite reducir la temperatura de cristalización de la fase cristalina perovskita, responsable de la ferroelectricidad, a temperaturas por debajo de  $400^\circ\text{C}$ . La temperatura de cristalización es la misma que para el titanato de plomo preparado a partir de acetato de plomo (II) trihidratado, puesto que la estructura molecular del complejo metálico formado es muy similar.
3. La respuesta ferroeléctrica de las láminas preparadas a partir del reactivo acetilacetato de plomo (II) como portador del catión  $\text{Pb}^{\text{II}}$ , con valores de  $P_r \sim 14.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $E_c \sim 219 \text{ kV}/\text{cm}$ , es adecuada para su aplicabilidad en dispositivos electrónicos y memorias. Estos valores de polarización remanente y campo coercitivo no suponen una mejora respecto a la utilización del reactivo acetato de plomo (II) trihidratado.





# CAPÍTULO VI

## CONCLUSIONES GENERALES



## 6.1. Conclusiones generales

Esta tesis está centrada en el estudio de la fotoactivación de sistemas sol-gel para la preparación a baja temperatura de láminas delgadas del ferroeléctrico  $\text{PbTiO}_3$ , un óxido mixto multifuncional con propiedades de alto interés en aplicaciones electrónicas, mediante el depósito fotoquímico de disoluciones ("Photo-Chemical Solution Deposition", PCSD). Se han estudiado dos compuestos fotosensibles de diferente naturaleza química: una amina (N-metildietanolamina, MDEA) y un aldehído (propilnaldehído, PPA). Estos compuestos no pertenecen a las familias clásicas de compuestos de alta absorción en el UV (compuestos aromáticos, acrílicos, azocompuestos...) y han sido seleccionados por presentar ciertas ventajas frente a ellos tales como su baja toxicidad, su adecuada compatibilidad con el sistema sol-gel en estudio y sus elevados coeficientes de absorción molar en la zona de irradiación utilizada (222 nm). De este estudio se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. El compuesto MDEA permite aumentar la fotosensibilidad de las disoluciones en mayor medida que PPA. Esto es debido a que el compuesto MDEA es capaz de desplazar a los grupos acetilacetato presentes en los reactivos portadores de los cationes plomo (II) y titanio (IV) para formar un complejo metálico en el que tienen lugar absorciones por transferencias de carga entre los centros metálicos y los ligandos, que son las responsables del fuerte incremento de la fotosensibilidad.
2. El fotoactivador MDEA también permite rebajar la temperatura de procesamiento de las láminas a través de un fenómeno de autoignición altamente exotérmico que experimentaría el sistema debido a la presencia en nitrógeno, junto con el alto contenido orgánico en los soles precursores. Este proceso exotérmico actuaría como fuente de energía interna que el sistema invertiría en la cristalización de las películas.

3. El incremento acusado en la fotosensibilidad de los soles precursores y la obtención de un alto contenido energético a través del fenómeno de autoignición que tiene lugar en el sistema permite la cristalización de láminas delgadas del óxido  $\text{PbTiO}_3$  con excelentes propiedades ferroeléctricas ( $P_r \sim 15.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c \sim 192 \text{ kV}/\text{cm}$ ) a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  mediante PCSD. En la literatura pocos autores han conseguido obtener láminas cristalinas de esta composición a tan baja temperatura, y es la primera vez que se alcanzan valores de polarización remanente como los publicados en esta tesis. La obtención de propiedades funcionales adecuadas en las láminas a una temperatura de procesamiento de  $400^\circ\text{C}$  posibilita la integración de estas películas ferroeléctricas multifuncionales en dispositivos CMOS, abriendo un amplio abanico de posibilidades en torno a aplicaciones tecnológicas. Además, utilizando estas bajas temperaturas se minimiza la emisión de tóxicos volátiles como  $\text{PbO}$ , cumpliendo así las exigencias de las normativas europeas que demandan la utilización de métodos de fabricación respetuosos con el medio ambiente y la eliminación, en los años venideros, de elementos tóxicos de la próxima generación de componentes electrónicos.
  
4. La capacidad del compuesto MDEA para formar complejos metálicos altamente fotosensibles en disolución podría extenderse a un amplio rango de composiciones que contuvieran, al menos, un catión de configuración electrónica  $d^0$  o  $d^{10}$ . Los elementos como  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Nb}^{\text{V}}$ ,  $\text{Ta}^{\text{V}}$ ,  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sr}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ba}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ca}^{\text{II}}$ ... son un ejemplo, que además están presentes en la mayoría de las composiciones ferroeléctricas: perovskitas  $\text{ABO}_3$  ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ...), o compuestos con estructura tipo Aurivillius (como las composiciones  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$  donde A puede ser  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ba}^{\text{II}}$ ,  $\text{K}^{\text{I}}$ ... y B puede ser  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Nb}^{\text{V}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ...). Esto permitiría la preparación de láminas delgadas ferroeléctricas a baja temperatura de numerosas composiciones mediante la incorporación al sistema de fotoactivadores de naturaleza química similar al MDEA, lo que abre un campo muy

interesante de aplicabilidad del método PCSD en la fabricación de láminas delgadas ferroeléctricas de muy diversas composiciones.



# CAPÍTULO VII

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS





## 7.1. Referencias bibliográficas

1. Setter, N.; Electroceramic materials. *Acta Materialia*. 48,[1], pp 151, **2000**.
2. Haertling, G. H.; Ferroelectric ceramics: History and technology. *Journal of the American Ceramic Society*. 82,[4], pp 797-818, **1999**.
3. Kosec, M.; Kuscer, D.; Holc, J.; Processing of ferroelectric ceramic thick films. Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials. pp 39-61, Springer: Pardo, L., Ricote, J., Eds.; Dordrecht.The Netherlands, **2011**.
4. Schwartz, R. W.; Chemical solution deposition of perovskite thin films. *Chemistry of Materials*. 9, pp 2325-2340, **1997**.
5. Auciello, O.; Scott, J. F.; Ramesh, R.; The physics of ferroelectric memories. *Physics Today*. 51,[7], pp 22-27, **1998**.
6. Zhu, W.; PZT films by the MOD technology for non-volatile memory and DRAM applications. *Ferroelectrics*. 157,[1], pp 393, **1994**.
7. Miyake, M.; Submicron three-dimensional trenched electrodes and capacitors for DRAMs and FRAMs: Fabrication and electrical testing. *Journal of Applied Physics*. 104,[6], pp 064112, **2008**.
8. Shao, T.; Ren, T.; Wang, X.; Zhu, J.; Liu, L.; Li, Z.; High quality silicon-based PZT thin films for memory applications. *Microelectronic Engineering*. 66,[1-4], pp 713-718, **2003**.
9. Ji Young Kim; The effects of La doping on characteristics of PLZT thin films for DRAM capacitor applications. *Yo'Eob Haghoeji*. 34,[185, 10], pp 1060, **1997**.

10. Goto, H.; Fundamental characteristics of DRAM capacitor application of PLZT ultrathin films prepared by MOCVD. *Electrical Engineering in Japan*. 122,[1], pp 25, **1998**.
11. Ramesh, R.; Aggarwal, S.; Auciello, O.; Science and technology of ferroelectric films and heterostructures for non-volatile ferroelectric memories. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 32,[6], pp 191-236, **2001**.
12. Kang, S.; Park, S.; Kim, K. W.; Woo, S. I.; Park, S.; High-throughput screening of ferroelectric materials for non-volatile random access memory using multilayer perceptrons. *Applied Surface Science*. 254,[3], pp 725-733, **2007**.
13. Liu, S. Y.; Chua, L.; Tan, K. C.; Valavan, S. E.; Novel ferroelectric capacitor for non-volatile memory storage and biomedical tactile sensor applications. *Thin Solid Films*. 518,[24, Supplement 1], pp e152-e155, **2010**.
14. Guerrero, C.; Ferrater, C.; Roldán, J.; Trtík, V.; Sánchez, F.; Varela, M.; Epitaxial ferroelectric  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  thin films for non-volatile memory applications. *Microelectronics Reliability*. 40,[4-5], pp 671-674, **2000**.
15. Guerrero, C.; Roldán, J.; Ferrater, C.; Garcia-Cuenca, M. V.; Sánchez, F.; Varela, M.; Growth and characterization of epitaxial ferroelectric  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  thin film capacitors with  $\text{SrRuO}_3$  electrodes for non-volatile memory applications. *Solid-State Electronics*. 45,[8], pp 1433-1440, **2001**.
16. Zhang, Q.; Whatmore, R. W.; Low fatigue lead zirconate titanate-based capacitors modified by manganese for nonvolatile memories. *Materials Science and Engineering B*. 109,[1-3], pp 136-140, **2004**.

17. Ortega, N.; Bhattacharya, P.; Katiyar, R. S.; Enhanced ferroelectric properties of multilayer  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  thin films for NVRAM applications. *Materials Science and Engineering: B*. 130,[1-3], pp 36-40, **2006**.
18. Jacobsen, H.; Prume, K.; Wagner, B.; Ortner, K.; Jung, T.; High-rate sputtering of thick PZT thin films for MEMS. Springer Netherlands: **2010**.
19. Cui, T.; Markus, D.; Zurn, S.; Polla, D. L.; Piezoelectric thin films formed by MOD on cantilever beams for micro sensors and actuators. Springer Berlin / Heidelberg: **2004**.
20. Whatmore, R. W.; Zhang, Q.; Huang, Z.; Dorey, R. A.; Ferroelectric thin and thick films for microsystems. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 5,[2-3], pp 65-76, **2002**.
21. Trolier-McKinstry, S.; Muralt, P.; Thin film piezoelectrics for MEMS. Springer Netherlands: **2004**.
22. Dippel, A.; Schneller, T.; Waser, R.; Thin films of undoped lead titanate: morphology and electrical properties. *Integrated Ferroelectrics*. 98,[1], pp 3, **2008**.
23. Muralt, P.; Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films. *Reports on Progress in Physics*. 64, pp 1339-1388, **2001**.
24. Whatmore, R. W.; Ferroelectrics, microsystems and nanotechnology. *Ferroelectrics*. 225,[1], pp 179, **1999**.
25. Polla, D. L.; Microelectromechanical systems based on ferroelectric thin films. *Microelectronic Engineering*. 29,[1-4], pp 51-58, **1995**.

26. Ye, C.; Tamagawa, T.; Schiller, P.; Polla, D. L.; Pyroelectric PbTiO<sub>3</sub> thin films for microsensor applications. *Sensors and Actuators: A.Physical*. 35,[1], pp 77-83, **1992**.
27. Pan, H. C.; Chou, C. C.; Yang, J. T.; Tsai, H. L.; Ferroelectric and pyroelectric properties of sol-gel derived PbCaTiO<sub>3</sub> thin films using low-temperature annealing. *Integrated Ferroelectrics*. 54,[1], pp 537-547, **2003**.
28. Ozolinsh, M.; Electrooptic PLZT ceramics devices for vision science applications. *Ferroelectrics*. 273, pp 2509, **2002**.
29. Fernández, R. Preparación y propiedades de láminas ultradelgadas policristalinas ferroeléctricas de PbTiO<sub>3</sub>. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, **2010**.
30. Wu, Y.; Zhang, D.; Yu, J.; Wang, Y.; Effect of excess Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the ferroelectric and dielectric properties of Bi<sub>3.25</sub>La<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> thin films by RF sputtering method. *Materials Science and Engineering: B*. 149,[1], pp 34-40, **2008**.
31. Zhao, Q.; Fan, Z. X.; Tang, Z. S.; Meng, X. J.; Song, J. L.; Wang, G. S.; Chu, J. H.; Highly (111)-oriented PbTiO<sub>3</sub> films prepared by RF planar magnetron sputtering and their optical properties. *Surface and Coatings Technology*. 160,[2-3], pp 173-176, **2002**.
32. Zhu, J.; Wu, J.; Xiao, D.; Zhu, J.; Tan, J.; Zhang, Q.; Chen, L.; Growth and characterization of (Pb, La)TiO<sub>3</sub> films with and without a special buffer layer prepared by RF magnetron sputtering. *Materials Letters*. 61,[4-5], pp 937-941, **2007**.
33. Wu, J.; Xiao, D.; Zhu, J.; Zhu, J.; Tan, J.; Enhanced ferroelectric properties of (Pb<sub>0.90</sub>La<sub>0.10</sub>)Ti<sub>0.975</sub>O<sub>3</sub> multilayered thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 253,[20], pp 8365-8370, **2007**.

34. Jacobsen, H.; Jung, T.; Ortner, K.; Schiffmann, K. I.; Quenzer, H. J.; Wagner, B.; Development of a piezoelectric lead titanate thin film process on silicon substrates by high rate gas flow sputtering. *Sensors and Actuators A: Physical*. 133,[1], pp 250-258, **2007**.
  
35. Roy, R. A.; Etzold, K. F.; Cuomo, J. J.; Lead zirconate titanate films produced by 'Facing Targets' RF-sputtering. *MRS Proceedings. Symposium Y- Ferroelectric Thin Films*. 200, pp 77, **1990**.
  
36. Garg, A. In situ epitaxial growth of lead zirconate titanate films by bias sputtering at high RF power. Tesis doctoral. St. John's College. Cambridge, University of Cambridge, **2001**.
  
37. Khan, M. A.; Comyn, T. P.; Bell, A. J.; Deposition of PbTiO<sub>3</sub> films on Pt/Si substrates using pulsed laser deposition. *Journal of the European Ceramic Society*. 28,[3], pp 591-597, **2008**.
  
38. Jawad, M.; Preparation of nanocrystalline CuO thin film by pulsed laser deposition. *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*. 22,[9], pp 1244, **2011**.
  
39. Erbil, A.; Braun, W.; Kwak, B. S.; Wilkens, B. J.; Boatner, L. A.; Budai, J. D.; Oxide ferroelectric materials grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*. 124,[1-4], pp 684-689, **1992**.
  
40. Vellaikal, M.; Kingon, A. I.; Electrical and microstructural characterization of lead titanate thin films deposited by metal-organic chemical vapor deposition onto platinum and magnesium oxide. *Thin Solid Films*. 287,[1-2], pp 139-145, **1996**.
  
41. Yoo, D. C.; Lee, J. Y.; Superlattice formation of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> prepared by metal-organic chemical vapor deposition. *Materials Letters*. 47,[4-5], pp 258-261, **2001**.

42. Fukushima, J.; Kodaira, K.; Matsushita, T.; Preparation of ferroelectric PZT films by thermal decomposition of organometallic compounds. *Journal of Materials Science*. 19,[2], pp 595-598, **1984**.

43. Budd, K. D.; Dey, S. K.; Payne, D. A.; Sol-gel processing of  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ , PZT and PLZT thin films. *Proceedings of the British Ceramic Society*. 36, pp 107-121, **1985**.

44. Dey, S. K.; Budd, K. D.; Payne, D. A.; Thin-film ferroelectrics of PZT of sol-gel processing. *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*. 35,[1], pp 80-81, **1988**.

45. Schwartz, R. W.; Schneller, T.; Waser, R.; Chemical solution deposition of electronic oxide films. *Comptes Rendus Chimie*. 7,[5], pp 433-461, **2004**.

46. Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. 909 pp, Academic Press Inc.: San Diego, **1990**.

47. Blum, J. B.; Gurkovich, S. R.; Sol-gel-derived  $\text{PbTiO}_3$ . *Journal of Materials Science*. 20,[12], pp 4479-4483, **1985**.

48. Phillips, N. J.; Milne, S. J.; Diol-based sol-gel system for the production of thin films of  $\text{PbTiO}_3$ . *Journal of Materials Chemistry*. 1,[5], pp 893-894, **1991**.

49. Phillips, N. J.; Calzada, M. L.; Milne, S. J.; Sol-gel-derived lead titanate films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 147-148, pp 285-290, **1992**.

50. Haertling, G. H.; PLZT thin films prepared from acetate precursors. *Ferroelectrics*. 116,[1], pp 51-63, **1991**.

51. Haertling, G. H.; Dielectric and ferroelectric properties of acetate-derived PBZT and PSZT thin films. *Integrated Ferroelectrics*. 7,[1-4], pp 279, **1995**.

52. Schwartz, R. W.; Assink, R. A.; Headley, T. J.; Solution chemistry effects in PZT thin film processing: Spectroscopic and microstructural characterization. *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 243, pp 245-254, **1992**.
  
53. Wu, A.; Vilarinho, P. M.; Reany, I.; Salvado, I. M. M.; Early stages of crystallization of sol-gel-derived lead zirconate titanate thin films. *Chemistry of Materials*. 15,[5], pp 1147-1155, **2003**.
  
54. Moazzami, R.; Electrical characteristics of ferroelectric PZT thin-films for DRAM applications. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 39,[9], pp 2044, **1992**.
  
55. Shin, J.; (Pb,Lu)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films prepared by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition for the charge storage capacitor of a gigabit-scale dynamic random access memory. *Japanese Journal of Applied Physics*. 37,[1], pp 198, **1998**.
  
56. Murali, P.; Piezoelectric thin films for MEMS. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. pp 6999-7008, Elsevier: K. H. Jürgen Buschow, Robert W. Cahn, Merton C. Flemings, Bernard Ilschner (print), Edward J. Kramer, Subhash Mahajan and Patrick Veyssi re (updates), Eds.; Oxford, **2001**.
  
57. Kosec, M.; Malic, B.; Mandeljc, M.; Chemical solution deposition of PZT thin films for microelectronics. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 5,[2-3], pp 97-103, **2002**.
  
58. Xue, K.; Celinska, J.; de Araujo, Carlos A. Paz; Low temperature preparation of ferroelectric bismuth titanate thin films. *Applied Physics Letters*. 95,[5], pp 0529081-0529083, **2009**.

59. Bretos, I.; Jiménez, R.; García-López, J.; Pardo, L.; Calzada, M. L.; Photochemical solution deposition of lead-based ferroelectric films: Avoiding the PbO-excess addition at last. *Chemistry of Materials*. 20,[18], pp 5731-5733, **2008**.
60. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment. *Official Journal of the European Union*. L37 pp 19-23, **2003**.
61. Cho, C. R.; Jang, M. S.; Jeong, S. Y.; Lee, S. J.; Lim, B. M.; Ferroelectric properties of hydrothermally prepared BaTiO<sub>3</sub> thin films on Si(100) substrates by low-temperature processing. *Materials Letters*. 23,[4-6], pp 203-207, **1995**.
62. Shimizu, M.; Okaniwa, M.; Fujisawa, H.; Niu, H.; Ferroelectric properties of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films prepared by low-temperature MOCVD using PbTiO<sub>3</sub> seeds. *Journal of the European Ceramic Society*. 24,[6], pp 1625-1628, **2004**.
63. Kang, E. K.; Jang, H. K.; Lee, S. K.; Park, E. R.; Lee, C. E.; Kim, K. M.; Noh, S. J.; Yeom, S.; Low-temperature processing of sol-gel-derived lead-zirconate-titanate thin films by oxygen-plasma treatment. *Current Applied Physics*. 2,[5], pp 407-409, **2002**.
64. Sun, Y.; Rogers, J. A.; Inorganic semiconductors for flexible electronics. *Advanced Materials*. 19,[15], pp 1897-1916, **2007**.
65. Cheng, I.; Wagner, S.; Overview of flexible electronics technology. *Electronic Materials: Science and Technology*. 11, pp 1-28, **2009**.
66. Huang, Z.; Zhang, Q.; Whatmore, R. W.; The role of an intermetallic phase on the crystallization of lead zirconate titanate in sol-gel process. *Journal of Materials Science Letters*. 17,[14], pp 1157-1159, **1998**.



67. Bescher, E.; Xu, Y.; Mackenzie, J.; New low temperature multiphase ferroelectric films. *Journal of Applied Physics*. 89,[11], pp 6341-6348, **2001**.
68. Kijima, T.; Ishiwara, H.; Ultra-thin ferroelectric films modified by  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ . *Ferroelectrics*. 271,[1], pp 289-295, **2002**.
69. Kato, K.; Low-temperature synthesis of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  ferroelectric thin films through the complex alkoxide method: Effects of functional group, hydrolysis and water vapour treatment. *Japanese Journal of Applied Physics*. 37, pp 5178-5184, **1998**.
70. Zhu, C.; Yong, Z.; Chentao, Y.; Bangchao, Y.; Investigation the effects of the excess Pb content and annealing conditions on the microstructure and ferroelectric properties of PZT (52-48) films prepared by sol-gel method. *Applied Surface Science*. 253,[3], pp 1500-1505, **2006**.
71. Yoshimura, M.; Byrappa, K.; Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal of Materials Science*. 43, pp 2085-2103, **2008**.
72. Xu, J.; Zhai, J.; Growth and characterization of  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  thin films derived by a low-temperature process. *Crystal Growth Design*. 6,[10], pp 2197-2199, **2006**.
73. Demazeau, G.; Solvothermal reactions: an opening-up on the synthesis of novel materials or the development of new processes. *High Pressure Research*. 27,[1], pp 173-177, **2007**.
74. Demazeau, G.; Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials. *Journal of Materials Science*. 43,[7], pp 2104-2114, **2008**.
75. Wei, Z.; Yamashita, K.; Okuyama, M.; Preparation of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  thin films at low-temperature of less than 400°C by hydrothermal treatment following sol-gel deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*. 40,[1-9B], pp 5539-5542, **2001**.

76. Kwok, C. K.; Desu, S. B.; Low-temperature perovskite formation of lead zirconate titanate thin-films by a seeding process. *Journal of Materials Research*. 8,[2], pp 339-344, **1993**.

77. Suzuki, H.; Koizumi, T.; Kondo, Y.; Kaneko, S.; Low-temperature processing of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  thin film from stable precursor sol. *Journal of the European Ceramic Society*. 19,[6-7], pp 1397-1401, **1999**.

78. Bai, S. N.; Wu, S. C.; Synthesis of ZnO nanowires by the hydrothermal method, using sol-gel prepared ZnO seed films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. [4], **2010**.

79. Pérez, J.; Vilarinho, P. M.; Kholkin, A. L.; High-quality  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  films prepared by modified sol-gel route at low temperature. *Thin Solid Films*. 449,[1-2], pp 20-24, **2004**.

80. Vilarinho, P. M.; Wu, A.; Calzada, M. L.; Jimenez, R.; Bretos, I. ; PatentWO2011033343A1, **2011**.

81. Moetakef, P.; Nemati, Z. A.; Synthesis of pyrochlore free PMN-PZT ceramics via a seeding method. *Sensors and Actuators.A, Physical*. 141,[2], pp 463-470, **2008**.

82. Lu, C.; Wu, C.; Low-temperature crystallization of tantalum pentoxide films under elevated pressure. *Journal of the European Ceramic Society*. 26, pp 2753-2759, **2006**.

83. Cao, Z.; Wang, Z.; Yoshikawa, N.; Taniguchi, S.; Microwave heating origination and rapid crystallization of PZT thin films in separated H field. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 41,[9], pp 092003, **2008**.

84. Roy, R.; Agrawal, D.; Cheng, J.; Gedevanishvili, S.; Full sintering of powdered-metal bodies in a microwave field. *Nature*. 399,[6737], pp 668-670, **1999**.

85. Wang, Z. J.; Kokawa, H.; Takizawa, H.; Ichiki, M.; Maeda, R.; Low-temperature growth of high-quality lead zirconate titanate thin films by 28 GHz microwave irradiation. *Applied Physics Letters*. 86,[21], pp 212903, **2005**.
86. Wang, Z. J.; Cao, Z. P.; Otsuka, Y.; Yoshikawa, N.; Kokawa, H.; Taniguchi, S.; Low-temperature growth of ferroelectric lead zirconate titanate thin films using the magnetic field of low power 2.45 GHz microwave irradiation. *Applied Physics Letters*. 92,[22], pp 222905, **2008**.
87. Wang, Z.; Chen, T.; Otsuka, Y.; Zhu, M.; Cao, Z.; Kokawa, H.; Crystallization of ferroelectric lead zirconate titanate thin films by microwave annealing at low temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*. 94,[2], pp 404-409, **2011**.
88. Bhaskar, A.; Chang, H. Y.; Chang, T. H.; Cheng, S. Y.; Effect of microwave annealing temperatures on lead zirconate titanate thin films. *Nanotechnology*. 18,[39], pp 395704, **2007**.
89. Bhaskar, A.; Chang, T. H.; Chang, H. Y.; Cheng, S. Y.; Low-temperature crystallization of sol-gel-derived lead zirconate titanate thin films using 2.45 GHz microwaves. *Thin Solid Films*. 515,[5], pp 2891-2896, **2007**.
90. Park, E. R.; Jang, H. K.; Kang, E. K.; Lee, C. E.; Oxygen-plasma treatment for low-temperature processing of lead–zirconate–titanate thin films. *Materials Research Bulletin*. 41,[3], pp 536-540, **2006**.
91. Kireev, Y.; Tsimbalov, A. S.; Rapid Thermal Processing: A new step forward in microelectronics technologies. *Russian Microelectronics*. 30,[4], pp 225-235, **2004**.
92. Maki, K.; Soyama, N.; Mori, S.; Ogi, K.; Lowering of crystallisation temperature of sol-gel derived  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin films. *Integrated Ferroelectrics*. 30,[1-4], pp 193-202, **2000**.

93. Maki, K.; Soyama, N.; Nagamine, K.; Mori, S.; Ogi, K.; Low-temperature sintering of ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thick films derived from stable sol-gel solutions. *Integrated Ferroelectrics*. 41,[1-4], pp 167, **2001**.
94. Yoo, W. S.; Atanos, A. J.; Daviet, J. F.; Cobalt silicide processing in a susceptor-based LP-RTP system. *Solid State Technology*. 42,[7], pp 125, **1999**.
95. Yang, M.; Chien, C.; Leu, C.; Zhang, R.; Wu, S.; Huang, T.; Tseng, T.; The effects of low-pressure rapid thermal post-annealing on the properties of  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  thin films deposited by liquid source misted chemical deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*. 40, pp L1333-L1335, **2001**.
96. Fujimori, Y.; Nakamura, T.; Takasu, H.; Low-temperature crystallisation of sol-gel derived  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*. 38, pp 5346-5349, **1999**.
97. Pardo, L.; Poyato, R.; González, A.; Calzada, M. L.; Low temperature preparation of piezoelectric thin films by ultraviolet-assisted rapid thermal processing. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 5,[2-3], pp 77-83, **2002**.
98. Calzada, M. L.; González, A.; Poyato, R.; Pardo, L.; Photo-sensitive sol-gel solutions for the low temperature UV-assisted processing of  $\text{PbTiO}_3$  based ferroelectric thin films. *Journal of Materials Chemistry*. 13, pp 1451-1457, **2003**.
99. Calzada, M. L.; Bretos, I.; Jiménez, R.; Guillon, H.; Pardo, L.; Low-temperature processing of ferroelectric thin films compatible with silicon integrated circuit technology. *Advanced Materials*. 16,[18], pp 1620-1624, **2004**.
100. Martín-Arbella, N.; Bretos, I.; Jiménez, R.; Calzada, M. L.; Sirera, R.; Photoactivation of sol-gel precursors for the low-temperature preparation of  $\text{PbTiO}_3$

ferroelectric thin films. *Journal of the American Ceramic Society*. 94,[2], pp 396-403, **2011**.

101. Dobbelaere, C.; Calzada, M. L.; Jiménez, R.; Ricote, J.; Bretos, I.; Mullens, J.; Hardy, A.; Aqueous solutions for low-temperature photoannealing of functional oxide films: Reaching the 400°C Si-technology integration barrier. *Journal of the American Chemical Society*. 133,[33], pp 12922-12925, **2011**.

102. Nishizawa, K.; Miki, T.; Suzuki, K.; Kato, K.; Photo-assisted crystallization of zirconia thin films prepared using chelate compounds. *Journal of Materials Research*. 22,[9], pp 2608-2616, **2007**.

103. O'Brien, S.; Hurley, P. K.; Crean, G. M.; Johnson, J.; Caputa, C.; Wouters, D.; UV assisted rapid thermal processing of strontium bismuth tantalite (SBT) thin films; A. Claverie, D. Tsoukalas, T-J. King, J.M. Slaughter (Eds.): Vol. 830, pp D3.18 **2004**.

104. O'Brien, S.; Crean, G. M.; Cakare, L.; Kosec, M.; Structural and electrical characterization of strontium bismuth tantalate (SBT) thin films. *Applied Surface Science*. 252,[13], pp 4497-4501, **2006**.

105. Xiong, S. B.; Ye, Z. M.; Liu, J. M.; Li, A. D.; Lin, C. Y.; Chen, X. Y.; Guo, X. L.; Liu, Z. G.; Crystallization of amorphous lead titanate thin films by the irradiation of KrF excimer laser. *Applied Surface Science*. 109-110, pp 124-127, **1997**.

106. Asakuma, N.; Fukui, T.; Aizawa, M.; Toki, M.; Imai, H.; Hirashima, H.; Ultraviolet-laser-induced crystallization of sol-gel derived inorganic oxide films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 19, pp 333-336, **2000**.

107. Boyd, I. W.; Zhang, J.; Photo-induced growth of dielectrics with excimer lamps. *Solid-State Electronics*. 45,[8], pp 1413-1431, **2001**.

108. Bharadwaja, S. S. N.; Dechakupt, T.; Troler-McKinstry, S.; Beratan, H.; Excimer laser crystallized (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films. *Journal of the American Ceramic Society*. 91,[5], pp 1580-1585, **2008**.
109. Tohge, N. J.; Shinmou, K.; Minami, T.; Effects of UV-irradiation on the formation of oxide thin films from chemically modified metal-alkoxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2, pp 581-585, **1994**.
110. Van de Leest, R. E.; UV photo-annealing of thin sol-gel films. *Applied Surface Science*. 86,[1-4], pp 278-285, **1995**.
111. Van de Leest, R. E.; Roozeboom, F.; UV photoannealing and RTP of thin sol-gel films. *Materials Research Society Symposia Proceedings*. 429, pp 193-201, **1996**.
112. Tohge, N.; Takama, Y.; Direct fine-patterning of PZT thin films using photosensitive gel films derived from chemically modified metal-alkoxides. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 10,[4], pp 273-277, **1999**.
113. Kikuta, K.; Noda, K.; Kono, R.; Yamaguchi, T.; Morita, K.; Takagi, K.; Hirano, S.; Novel processing of functional ceramic films by CSD with UV irradiation. *Ceramic Transactions*. 167, pp 13-20, **2005**.
114. Nakajima, T.; Tsuchiya, T.; Ichihara, M.; Nagai, H.; Kumagai, T.; Epitaxial growth mechanism for perovskite oxide thin films under pulsed laser irradiation in Chemical Solution Deposition process. *Chemistry of Materials*. 20,[23], pp 7344-7351, **2008**.
115. Imai, H.; Ultraviolet (UV) irradiation. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterisation and Applications*. 1. Sol-Gel Processing, pp 639-650, Kluwer Academic Publishers: Kozuka,H. (Volume) and Sakka,S. (Handbook), Ed.; Boston, **2005**.

116. Ohishi, T.; Maekawa, S.; Katoh, A.; Synthesis and properties of tantalum oxide films prepared by the sol-gel method using photo-irradiation. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 147-148, pp 493-498, **1992**.
  
117. Imai, H.; Hirashima, H.; Awazu, K.; Onuki, H.; Novel modification method of sol-gel thin films: densification of silica gel films with electronic excitation. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 102,[11], pp 1094-1096, **1994**.
  
118. Asakuma, N.; Hirashima, H.; Fukui, T.; Toki, M.; Awazy, K.; Imai, H.; Photoreduction of amorphous and crystalline ZnO films. *Japanese Journal of Applied Physics*. 41,[6A], pp 3909-3915, **2002**.
  
119. Asakuma, N.; Fukui, T.; Toki, M.; Awazu, K.; Imai, H.; Photoinduced hydroxylation at ZnO surface. *Thin Solid Films*. 445,[2], pp 284-287, **2003**.
  
120. Nakao, Y.; Nakamura, T.; Hoshiba, K.; Sameshima, K.; Kamisawa, A.; Abe, K.; Soyama, N.; Ogi, K.; Micro-patterning of  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  thin films prepared by photo sensitive sol-gel solution. *Japanese Journal of Applied Physics*. 32,[9B], pp 4141-4143, **1993**.
  
121. Soyama, N.; Sasaki, G.; Atsuki, T.; Yonezawa, T.; Ogi, K.; The formation of a fine-patterned ferroelectric thin film from a sol-gel solution containing a photo-sensitive water-generator; R. K.Pandey, M.Liu, and A.Safari., Ed.; *Proceedings of the Ninth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 1994.ISAF '94*. pp 408-411 Piscataway,NJ, **1994**.
  
122. Soyama, N.; Sasaki, G.; Atsuki, T.; Yonezawa, T.; Ogi, K.; Preparation of dielectric thin-films from photosensitive sol-gel solution. *Japanese Journal of Applied Physics*. 33,[9B], pp 5268-5271, **1994**.

123. Chen, Y.; Zhao, G.; Gao, J.; Photosensitive sol-gel preparation and micro-patterning of (100)-oriented (Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> film on LaNiO<sub>3</sub> electrode. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 59,[1], pp 164-168, **2011**.
124. Soppera, O.; Design of photoinduced relief optical devices with hybrid sol-gel materials. *Applied Surface Science*. 186,[1-4], pp 91-94, **2002**.
125. Bretos, I. Low toxic chemical solution deposition methods fo the preparation of multifunctional (Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, **2006**.
126. Bretos, I.; Calzada, M. L.; Approaches towards the minimisation of toxicity in Chemical Solution Deposition processes of lead-based ferroelectric thin films. Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials. pp 145-216, Springer: Pardo, L., Ricote, J., Eds.; Dordrecht. The Netherlands, **2011**.
127. Tohge, N.; Takama, Y.; Direct fine-patterning of PZT thin films using photosensitive gel films derived from chemically modified metal-alkoxides. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 10,[4], pp 273-277, **1999**.
128. Weihua, Z.; Gaoyang, Z.; Zhiming, C.; Photosensitive PZT gel films and their preparation for fine patterning. *Materials Science and Engineering B*. 99,[1-3], pp 168-172, **2003**.
129. Lim, T. Y.; Yang, K. H.; Kim, B. H.; Auh, K. H.; Fabrication and characterization of direct patterning ferroelectric Sr<sub>0.9</sub>Bi<sub>2.1</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films by photosensitive sol-gel solution. *Thin Solid Films*. 471,[1-2], pp 12-18, **2005**.
130. Kim, J. Y.; Son, H. J.; Byun, Y.; Lee, S. Y.; Hwang, E. C.; Song, K. Y.; Noh, C. H.; Kim, J. B.; Microscale metal patterning using photosensitive silver organometallic compounds. *Japanese Journal of Applied Physics*. 44, pp 865-868, **2005**.



131. Li, D.; Bonnell, D. A.; Ferroelectric lithography. *Ceramics International*. 34,[1], pp 157-164, **2008**.
  
132. Kumaran, A. U. S.; Miyawaki, T.; Ichimura, M.; Photochemical deposition of patterned gold thin films. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*. 45,[46-50], **2006**.
  
133. Sukur, E.; Nishiyama, S.; Hattori, T.; Effect of UV-irradiation on crystallization and morphology of zinc oxide films prepared by chemical solution deposition. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 109,[1], pp 1-3, **2001**.
  
134. Park, T. H.; Yang, K. H.; Kang, D. K.; Lim, T. Y.; Auh, K. H.; Kim, B. H.; Electrical properties of ferroelectric SBT thin films prepared using photosensitive sol-gel solution. *Journal of Materials Science*. 38,[6], pp 1295-1300, **2003**.
  
135. Calzada, M. L.; Bretos, I.; Jimenez, R.; Guillon, H.; Ricote, J.; Pardo, L.; Low-temperature ultraviolet sol-gel photoannealing processing of multifunctional lead-titanate-based thin films. *Journal of Materials Research*. 22,[7], pp 1824-1833, **2007**.
  
136. Baldwin, D. G.; Rubin, J. R.; Gerami, A.; Microelectrónica y semiconductores. Fabricación de semiconductores de silicio. Enciclopedia de salud y seguridad en el laboratorio. 3, pp 83.1-83.42, Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales Subdirección General de Publicaciones, Ed.; **1998**.
  
137. Shannigrahi, S. R.; Yao, K.; Ng, S. C. P.; Tay, F. E. H.; Crystallization of sol-gel processed PZT films with low temperatures and short times using UV-assisted rapid thermal annealing. *Integrated Ferroelectrics*. 84, pp 211-218, **2006**.
  
138. Bretos, I.; Jiménez, R.; Rodríguez-Castellón, E.; García-López, J.; Calzada, M. L.; Heterostructure and compositional depth profile of low-temperature processed

lead titanate-based ferroelectric thin films prepared by Photochemical Solution Deposition. *Chemistry of Materials*. 20,[4], pp 1443-1450, **2008**.

139. Zayat, M.; García-Parejo, P.; Levy, D.; Preventing UV-light damage of light sensitive materials using a highly protective UV-absorbing coating. *Chemical Society Reviews*. 36 [8] pp 1270-1281 **2007**.

140. Wang, H.; Wei, J.; Jiang, X.; Yin, J.; Highly efficient sulfur-containing polymeric photoinitiators bearing side-chain benzophenone and coinitiator amine for photopolymerization. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 186,[1], pp 106-114, **2007**.

141. Karaca Balta, D.; Keskin, S.; Karasu, F.; Arsu, N.; Quinoxaline derivatives as photoinitiators in UV-cured coatings. *Progress in Organic Coatings*. 60,[3], pp 207-210, **2007**.

142. Barnum, D. W.; Electronic absorption spectra of acetyl-acetonato complexes—I: Complexes with trivalent transition metal ions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 21,[3-4], pp 221-237, **1961**.

143. Milne, S. J.; Pyke, S. H.; Modified sol-gel process for the production of lead titanate films. *Journal of the American Ceramic Society*. 74,[6], pp 1407-1410, **1991**.

144. Tohge, N. J.; Fujii, E.; Minami, T.; Ferroelectric properties of PLZT films prepared by the sol-gel process using chemically modified metal-alkoxides. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 5,[6], pp 356-359, **1994**.

145. Kemmitt, T.; Al-Salim, N. I.; Gainsford, G. J.; Henderson, W.; Titanium amino alcohol complexes from :  $\alpha$ -Titanic acid: X-ray crystal structure of titanium bis[2,2'-

(methylimino)diethanolate]. *Australian Journal of Chemistry*. 52,[10], pp 915-919, **1999**.

146. Kemmitt, T.; Gainsford, G. J.; Al-Salim, N. I.; Robson-Marsden, H.; Sevast'yanov, D. V.; Influence of ligand architecture on bridging bond strength in dimeric titanium aminoalkoxy-diolates. *Australian Journal of Chemistry*. 56,[11], pp 1147-1152, **2003**.

147. Kemmitt, T.; Gainsford, G. J.; Al-Salim, N. I.; An oxo-bridged centrosymmetric tetranuclear titanium compound. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. C60,[2], pp m42-m43, **2004**.

148. Watts, B. E.; Lead Titanate, PZT, and PZN, Preparation of. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. pp 4442-4447, Elsevier: Editors-in-Chief: K. H. Jürgen Buschow, Robert W. Cahn, Merton C. Flemings, Bernard Ilschner (print) Edward J. Kramer, Subhash Mahajan, Patrick Veyssi re (updates), Eds.; Oxford, **2001**.

149. Ravez, J.; Ferroelectricity in solid state chemistry. *Comptes Rendus De l'Acad mie Des Sciences - Series IIC - Chemistry*. 3,[4], pp 267-283, **2000**.

150. Chen, Z. X.; Chen, Y.; Comparative study of ABO<sub>3</sub> perovskite compounds. 1. ATiO<sub>3</sub> (A=Ca,Sr,Ba and Pb) perovskites. *The Journal of Physical Chemistry.B*. 106,[39], pp 9986-9992, **2002**.

151. Remeika, J. P.; Glass, A. M.; The growth and ferroelectric properties of high resistivity single crystals of lead titanate. *Materials Research Bulletin*. 5,[1], pp 37-45, **1970**.

152. Gavril'yachenko, V. G.; Spinko, R. I.; Martynenko, M. A.; Fesenko, E. G.; *Soviet Physics Solid State*. 12, pp 1203, **1970**.

153. Wu, M. X.; Zhu, P. N.; Piezoelectricity, piroelectricity and ferroelectricity in glass-ceramics based on  $\text{PbTiO}_3$ . *Journal of Non-Crystalline Solids*. 84,[1-3], pp 344-351, **1986**.

154. Mitsui, T.; Tatsuzaki, I.; Nakamura, E.; An introduction to the physics of ferroelectrics. 443 pp, Gordon & Breach Science Publishers: New York, **1976**.

155. Sirera, R.; Calzada, M. L.; Multicomponent solutions for the deposition of modified lead titanate films. *Materials Research Bulletin*. 30,[1], pp 11-18, **1995**.

156. Kessler, V. G.; The synthesis and solution stability of alkoxide precursors. Handbood of Sol-Gel Science and Technology. Processing, Characterization and Applications. I. Sol-Gel Processing, pp 3-40, Kluwer Academic Publishers: Kozuka, H., Ed.; Boston, **2005**.

157. Feld, R.; Cowe, P. L.; The organic chemistry of titanium. Butterworths Co. Publ. Ltd.: Sussex, **1965**.

158. Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Rothwell, I. P.; Singh, A.; Homometallic Alkoxides. Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals. pp 3-181, Academic Press: London, **2001**.

159. Sirera, R. Síntesis por sol-gel de soluciones de titanato de plomo modificado para la preparación de láminas delgadas ferroeléctricas. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, **1997**.

160. Sakka, S.; Viscosity and Spinnability of Gelling Solutions. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Processing, Characterization and Applications. II. Characterization and Properties of Sol-Gel Materials and Products., Kluwer Academic Publishers: Almeida, R. M., Ed.; Boston, **2005**.

161. Hernández, L.; González, C.; Espectrofotometría de absorción ultravioleta visible. Introducción al análisis instrumental. pp 45-92, Ariel Ciencia. Editorial Reverté S. A.: **2002**.
  
162. Wade, L. G. J.; Espectroscopía de infrarrojo y espectrometría de masas. Química Orgánica. pp 490-538, Pearson Prentice Hall. Pearson Educación S.A.: Capella, I., Caicoya, M., Eds.; Madrid, **2004**.
  
163. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; Principles of Instrumental Analysis. 1056 pp, Brooks Cole: Canadá, **2007**.
  
164. Wade, L. G. J.; Espectroscopía de resonancia magnética nuclear. Química Orgánica. pp 539-599, Pearson Prentice Hall. Pearson Educación S.A.: Capella, I., Caicoya, M., Eds.; Madrid, **2004**.
  
165. Kaufman, E. N.; Thermal analysis. Characterization of materials. pp 337-400, John Wiley & Sons, Inc. Wiley-Interscience: Hoboken, New Jersey, **2003**.
  
166. Kaufman, E. N.; X-ray techniques. Characterization of materials. pp 835-1048, John Wiley & Sons, Inc. Wiley-Interscience: Hoboken, New Jersey, **2003**.
  
167. Mendiola, J.; Calzada, M. L.; Ramos, P.; Martín, M. J.; Agulló-Rueda, F.; On the effects of stresses in ferroelectric (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> thin films. *Thin Solid Films*. 315,[1-2], pp 195-201, **1998**.
  
168. Pronin, I. P.; Kaptelov, E. Y.; Khosina, N. G.; Afanas'ev, V. P.; Evaluating mechanical stresses in thin-film structures with ferroelectric PZT films. *Technical Physics Letters*. 30,[3], pp 228-230, **2004**.
  
169. Goldstein, J.; Newbury, D.; Joy, D. C.; Lyman, C.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L.; Michael, J.; Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 1, 689 pp, Kluwer Academic. Plenum Publishers: New York, **2003**.

170. Ramos, P. Estudio de la ferroelectricidad en láminas delgadas de titanato de plomo modificadas obtenidas por sol-gel. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, **1996**.

171. Poyato, R. Materiales multifuncionales: Láminas y heteroestructuras ferroeléctricas de composiciones basadas en  $\text{PbTiO}_3$ . Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, **2003**.

172. Rivero, D.; Pardo, L.; Jiménez, R.; Instalación para medir el lazo de histéresis y las corrientes de conmutación en láminas delgadas de materiales ferroeléctricos. *Revista Cubana De Física*. 26,[2A], pp 169-173, **2009**.

173. Jiménez, R.; Alemany, C.; Calzada, M. L.; González, A.; Ricote, J.; Mendiola, J.; Processing effects on the microstructure and ferroelectric properties of strontium bismuth tantalate thin films. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 75,[5], pp 607-615, **2002**.

174. Jiménez, R.; Alemany, C.; González, A.; Calzada, M. L.; Mendiola, J.; Asymmetric dielectric and ferroelectric behavior of CSD prepared ultrathin  $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$  films. *Integrated Ferroelectrics*. 47,[1], pp 227-233, **2002**.

175. Jiménez, R.; Fernández, R.; Ricote, J.; Leakage current compensation of ferroelectric hysteresis loops in ultrathin film capacitors; Piezo 2009, Electroceramics for End Users IV, Zakopane, Poland, **2009**.

176. Sigma-Aldrich MSDS and Catalog at Sigma-Aldrich Official Website. <http://www.sigmaaldrich.com/spain.html> (accesado agosto, 2010).

177. Hirayama, K.; Handbook of Ultraviolet and Visible Absorption Spectra of Organic Compounds. 642 pp, Plenum Press: New York, **1967**.

178. Wade, L. G. J.; Química Orgánica. 670 pp, Pearson Educación S.A.: Madrid, **2004**.
  
179. Sánchez Soler, L. A.; Espías Gómez, A. F.; La fotopolimerización en 2002. 20,[6], pp 289-295, **2004**.
  
180. Hervás García, A.; Martínez Lozano, M. A.; Cabanes Vila, J.; Barjau Escribano, A.; Fos Galve, P.; Resinas compuestas. Revisión de los materiales e indicaciones clínicas. 11, pp E215-E220, **2006**.
  
181. Kikuta, K.; Suzumori, K.; Takagi, K.; Hirano, S.; Patterning of tin oxide film from photoreactive precursor solutions prepared via the addition of N-phenyldiethanolamine. *Journal of the American Ceramic Society*. 82,[8], pp 2263-2265, **1999**.
  
182. Takahashi, Y.; Matsuoka, Y.; Yamaguchi, K.; Matsuki, M.; Kobayashi, K.; Dip coating of PT, PZ and PZT films using an alkoxide-diethanolamine method. *Journal of Materials Science*. 25,[9], pp 3960-3964, **1990**.
  
183. Takahashi, Y.; Hayashi, H.; Aminoalkoxide sol-gel coating of transition metal oxide films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 147-148, pp 346-349, **1992**.
  
184. Takahashi, Y.; Matsuoka, Y.; Dip-coating of TiO<sub>2</sub> films using a sol derived from Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>-diethanolamine-H<sub>2</sub>O-*i*-PrOH system. *Journal of Materials Science*. 23,[6], pp 2259-2266, **1988**.
  
185. Kim, S.; Kim, C.; Oh, Y.; Preparation of PbTiO<sub>3</sub> thin-films using an alkoxide-alkanolamine sol-gel system. *Journal of Materials Science*. 30,[22], pp 5639-5643, **1995**.

186. Calzada, M. L.; Malic, B.; Sirera, R.; Kosec, M.; Thermal-decomposition chemistry of modified lead-titanate aquo-diol gels used for the preparation of thin films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 23,[3], pp 221-230, **2002**.

187. Phillips, N. J.; Milne, S. J.; Ali, N. J.; Kennedy, J. D.; A preliminary nuclear magnetic resonance investigation of the titanium diisopropoxide bis(2,4-pentanedionate) propanediol sol-gel precursor system. *Journal of Materials Science Letters*. 13,[21], pp 1535-1537, **1994**.

188. Calzada, M. L.; Sirera, R.; Carmona, F.; Jiménez, B.; Investigations of a diol-based sol-gel process for the preparation of lead titanate materials. *Journal of the American Ceramic Society*. 78,[7], pp 1802-1808, **1995**.

189. Sidorkin, A. S.; Nesterenko, L. P.; Smirnov, A. L.; Smirnov, G. L.; Ryabtsev, S. V.; Processes of ageing and fatigue in lead titanate thin films. *Ferroelectrics*. 349,[1], pp 171-178, **2007**.

190. Sidorkin, A.; Nesterenko, L.; Sidorkin, A.; Ryabtsev, S.; Bulavina, G.; Ageing and fatigue of lead titanate and lead zirconate titanate thin ferroelectric films. *Solid State Sciences*. 12,[3], pp 302-306, **2010**.

191. Kim, M.; Kanatzidis, M. G.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Low-temperature fabrication of high-performance metal oxide thin-film electronics via combustion processing. *Nature Materials*. 10,[5], pp 382-388, **2011**.

192. Montanari, G.; Costa, A.; Albonetti, S.; Galassi, C.; Nb-doped PZT material by sol-gel combustion. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 36,[2], pp 203-211, **2005**.



193. Epifani, M.; Melissano, E.; Pace, G.; Schioppa, M.; Precursors for the combustion synthesis of metal oxides from the sol-gel processing of metal complexes. *Journal of the European Ceramic Society*. 27,[1], pp 115-123, **2007**.
  
194. Cernea, M.; Montanari, G.; Galassi, C.; Costa, A. L.; Synthesis of La and Nb doped PZT powder by the gel-combustion method. *Nanotechnology*. 17, pp 1731-1735, **2006**.
  
195. Macedo, Z. S.; Ferrari, C. R.; Hernandes, A. C.; Self-propagation high-temperature synthesis of bismuth titanate. *Powder Technology*. 139,[2], pp 175-179, **2004**.
  
196. Barati, R.; Characterization and preparation of nanocrystalline MgCuZn ferrite powders synthesized by sol-gel auto-combustion method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 52,[2], **2009**.
  
197. Blosi, M.; Albonetti, S.; Dondi, M.; Costa, L.; Ardit, M.; Cruciani, G.; Sol-gel combustion synthesis of chromium doped yttrium aluminum perovskites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 50,[3], pp 449-455, **2009**.
  
198. Li, Y.; Yao, S.; Xue, L.; Yan, Y.; Sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO<sub>3</sub> powders and photocatalytic properties. *Journal of Materials Science*. 44,[16], pp 4455-4459, **2009**.
  
199. Jun, Z.; Jinwu, G.; Suqin, L.; Bangcai, S.; Kaisheng, Y.; Synthesis of  $\beta$ -tricalcium phosphate using sol-gel self-propagating combustion method. *Frontiers of Chemistry in China*. 3,[4], pp 451-453, **2008**.
  
200. Mercadelli, E.; Galassi, C.; Costa, A. L.; Albonetti, S.; Sanson, A.; Sol-gel combustion synthesis of BNBT powders. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 46,[1], pp 39-45, **2008**.

201. Sirera, R.; Leinen, D.; Rodríguez, E.; Processing effects on the compositional depth profile of ferroelectric sol–gel Ca–PbTiO<sub>3</sub> thin films. *Chemistry of Materials*. 11,[12], pp 3437-3444, **1999**.
202. Subramanian, M. A.; Aravamudan, G.; Subba Rao, G. V.; Oxide pyrochlores — A review. *Progress in Solid State Chemistry*. 15,[2], pp 55-143, **1983**.
203. Brennecka, G. L.; Huebner, W.; Tuttle, B. A.; Clem, P. G.; Use of stress to produce highly oriented tetragonal lead zirconate titanate (PZT 40/60) thin films and resulting electrical properties. *Journal of the American Ceramic Society*. 87,[8], pp 1459-1465, **2004**.
204. Pronin, P.; Kaptelov, Y.; Goltsev, V.; Afanasev, P.; The effect of stresses on self-polarization of thin ferroelectric films. *Physics of the Solid State*. 45,[9], pp 1768-1773, **2006**.
205. Iijima, K.; Tomita, Y.; Takayama, R.; Ueda, I.; Preparation of c-axis oriented PbTiO<sub>3</sub> thin films and their crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties. *Journal of Applied Physics*. 60,[1], pp 361-367, **1986**.
206. Tuttle, B. A.; Garino, T. J.; Voigt, J. A.; Headley, T. J.; Dimos, D.; Eatough, M. D.; Relationships between ferroelectric 90° domain formation and electrical properties of chemically prepared Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films; *Science and technology of electroceramic thin films*; Vol. 284, pp 117-132 **1994**.
207. Ricote, J.; Poyato, R.;Algueró, M.; Calzada, M.L.; Chateigner, D.; Texture development in modified lead titanate thin films obtained by chemical solution deposition on silicon-based substrates. *Journal of the American Ceramic Society*. 86,[9], pp 1571-1577, **2003**.

208. Tu, Y.; Calzada, M. L.; Phillips, N. J.; Milne, S. J.; Synthesis and electrical characterization of thin films of PT and PZT made from a diol-based sol-gel route. *Journal of the American Ceramic Society*. 79,[2], pp 441-448, **1996**.
209. Algueró, M.; Calzada, M. L.; Pardo, L.; Pyrochlore-to-perovskite transformation during rapid heating of sol-gel (Pb,La)TiO<sub>3</sub> thin films. *Journal of Materials Research*. 14,[11], pp 4302-4306, **1999**.
210. Lai, Y.; Lin, J.; Lee, C.; Nucleation and growth of highly oriented lead titanate thin films prepared by a sol-gel method. *Applied Surface Science*. 125,[1], pp 51-57, **1998**.
211. González, A.; Calzada, M. L.; Jiménez, R.; Mendiola, J.; Influencia de los parámetros de procesado y del sustrato en la orientación preferente de láminas delgadas de titanato de plomo modificado con calcio preparadas por sol-gel. *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica y Vidrio*. 38,[5], pp 472-475, **1999**.
212. Park, H.; Park, H.; Kim, T. S.; Hill, R. H.; Electric and ferroelectric properties of PZT/SBT multilayer films prepared by photochemical metal-organic deposition. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 130,[2], pp 696-700, **2008**.
213. Xu, Y.; Mackenzie, J. D.; Ferroelectric thin films prepared by sol-gel processing. *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*. 1,[1], pp 17-42, **1992**.
214. International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), edición 2009 , revisión 2010 International Technology Roadmap for Semiconductors. <http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/Home2009.htm>.
215. Holtzclaw, H. F.; Collman, J. P.; Infrared absorption of metal chelate compounds of 1,3-diketones. *Journal of the American Chemical Society*. 79,[13], pp 3318-3322, **1957**.

216. Xu, Z.; Chu, R.; Hao, J.; Li, G.; Yin, Q.; Citrate-oxide method to prepare  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  powders and ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 479,[1-2], pp 500-504, **2009**.
217. Chu, R. Q.; Xu, Z. J.; Zhu, Z. G.; Li, G. R.; Yin, Q. R.; Synthesis of  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  powder and ceramic via auto-combustion of citrate–nitrate gel. *Materials Science and Engineering: B*. 122,[2], pp 106-109, **2005**.
218. Zhang, X.; Yang, J.; Zeng, Z.; Huang, L.; Chen, Y.; Wang, H.; Stabilized dispersions of titania nanoparticles via a sol-gel process and applications in UV-curable hybrid systems. *Polymer International*. 55,[4], pp 466-472, **2006**.
219. Calzada, M.; Sirera, R.; Carmona, F.; Preparation of ferroelectric thin films from water-soluble titanate-based gels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 8,[1], pp 729-734, **1997**.
220. Martín-Arbella, N.; Bretos, I.; Jiménez, R.; Calzada, M. L.; Sirera, R.; Metal complexes with N-methyldiethanolamine as new photosensitive precursors for the low-temperature preparation of ferroelectric thin films. *Journal of Materials Chemistry*. **2011**.
221. Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Gaur, D. P.; Physical Properties of Metal Alkoxides. Metal Alkoxides. pp 42, Academic Press: London, **1978**.
222. Schubert, U.; Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing. *Journal of Materials Chemistry*. 15,[35-36], pp 3701-3715, **2005**.
223. Duggal, R.; Mehrotra, R. C.; Organic derivatives of aluminium. Part I. Reactions of alkanolamines with aluminium isopropoxide. *Inorganica Chimica Acta*. 98,[2], pp 121-124, **1985**.

224. Ban, T.; Ohya, Y.; Takahashi, Y.; Reaction of titanium isopropoxide with alkanolamines and association of the resultant Ti species. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 27,[3], pp 363-372, **2003**.
225. Fric, H.; Schubert, U.; Amine adducts of titanium tetraalkoxides. *New Journal of Chemistry*. 29,[1], pp 232-236, **2005**.
226. Schubert, U.; Organically modified transition metal alkoxides: chemical problems and structural issues on the way to materials syntheses. *Accounts of Chemical Research*. 40,[9], pp 730-737, **2007**.
227. Mun, S.; Kim, S. H.; Lee, J.; Kim, H.; Do, Y.; Kim, Y.; Selective synthesis of monomeric or dimeric titanatranes via fine tuning in triethanolamine ligand. *Polyhedron*. 29,[1], pp 379-383, **2010**.
228. Menge, W. M. P. B.; Verkade, J. G.; ChemInform abstract: monomeric and dimeric titanatranes. *Chem Inform*. 23,[9], **2010**.
229. Babonneau, F.; Doeuff, S.; Leautic, A.; Sanchez, C.; Cartier, C.; Verdaguer, M.; XANES and EXAFS study of titanium alkoxides. *Inorganic Chemistry*. 27,[18], pp 3166-3172, **1988**.
230. Russo, W. R.; Nelson, W. H.; Structural study of titanium tetraethoxide in solution. *Journal of the American Chemical Society*. 92,[6], pp 1521-1526, **1970**.
231. Barboux-Doeuff, S.; Sanchez, C.; Synthesis and characterization of titanium oxide-based gels synthesized from acetate modified titanium butoxide precursors. *Materials Research Bulletin*. 29,[1], pp 1-13, **1994**.
232. Weingarten, H.; Van Wazer, J. R.; Exchange of parts between molecules at equilibrium. VI. Scrambling on titanium of the alkoxyl, dimethylamino, and halogen substituents. *Journal of the American Chemical Society*. 87,[4], pp 724-730, **1965**.

233. Yang, L.; Powell, D. R.; Houser, R. P.; Copper(II) coordination chemistry of 2-methyl-2-(2-pyridyl)-1,3-propan-diol: Syntheses and structures of mono-, di-, and tricopper complexes. *Polyhedron*. 29,[8], pp 1946-1955, **2010**.

234. Zaitsev, K. V.; Karlov, S. S.; Selina, A. A.; Oprunenko, Y. F.; Churakov, A. V.; Neumüller, B.; Howard, J. A. K.; Zaitseva, G. S.; Titanium complexes of dialkanolamine ligands: Synthesis and structure. *European Journal of Inorganic Chemistry*. [10], pp 1987-1999, **2006**.

235. Zaitsev, K. V.; Oprunenko, Y. F.; Churakov, A. V.; Howard, J. A. K.; Karlov, S. S.; Zaitseva, G. S.; Titanium (IV) complexes based on substituted 2-[(2-hydroxyethyl)]aminophenols. *Journal of Organometallic Chemistry*. 693,[1], pp 173-179, **2008**.

236. Schroeder, T.; Ugrinova, V.; Noll, B. C.; Brown, S. N.; A chelating  $\beta$ -diketonate/phenoxide ligand and its coordination behavior toward titanium and scandium. *Dalton Transactions*. [8], pp 1030-1040, **2006**.

237. Kemmitt, T.; Al-Salim, N. I.; Gainsford, G. J.; N-methyldiethanolamine-modified titanium isopropoxide: X-ray crystal structure of  $[\text{Ti}_2(\mu_2\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3)(\mu_2\text{-OPr}^i)(\text{OPr}^i)_5]$ . *Australian Journal of Chemistry*. 55,[8], pp 513-517, **2002**.

238. Seetharamappa, J.; Keshavan, B.; Synthesis, structural and thermal studies of titanium(IV) complexes of N-alkyl phenothiazines. *Turkish Journal of Chemistry*. 23, pp 429-434, **1999**.

239. Kemmitt, T.; Al-Salim, N. I.; Gainsford, G. J.; Formation and structural characterisation of an unusual cyclic hexameric oxotitanium complex. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 1999,[11], pp 1847-1849, **1999**.

240. Kessler, V. G.; Spijksma, G. I.; Seisenbaeva, G. A.; Hakansson, S.; Blank, D. H.; Bouwmeester, H. J.; New insight in the role of modifying ligands in the sol-gel processing of metal alkoxide precursors: A possibility to approach new classes of materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 40,[2-3], pp 163-179, **2006**.
  
241. Canepari, S.; Carunchio, V.; Castellano, P.; Messina, A.; Complex formation equilibria of some  $\beta$ -amino-alcohols with lead(II) and cadmium(II) in aqueous solution. *Talanta*. 47,[5], pp 1077-1084, **1998**.
  
242. Kemmitt, T.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Gainsford, G. J.; Richard, P.; Cost efficient preparation of lead aminoalkoxides directly from lead(II) oxide. *Inorganic Chemistry Communications*. 8,[12], pp 1149-1153, **2005**.
  
243. Fleischer, H.; Structural chemistry of complexes of  $(n-1)d^{10}ns^m$  metal ions with  $\beta$ -N-donor substituted thiolate ligands ( $m=0,2$ ). *Coordination Chemistry Reviews*. 249,[7-8], pp 799-827, **2005**.
  
244. Willem, R.; Gielen, M.; Meunier-Piret, J.; Van Meerssche, M.; Jurkschat, K.; Tzschach, A.; Synthesis, crystal and molecular structure, and dynamic stereochemistry of  $\text{CH}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3]_2$ , a compound with two five-coordinate tin center. *Journal of Organometallic Chemistry*. 277,[3], pp 335-350, **1984**.
  
245. Foley, P.; Zeldin, M.; Bis(dimethylamido)tin(II). Synthesis and characterization. *Inorganic Chemistry*. 14,[9], pp 2264-2267, **1975**.
  
246. Fackler, J. P. J.; Cotton, F. A.; Barnum, D. W.; Electronic spectra of  $\beta$ -diketone complexes. III.  $\alpha$ -substituted  $\beta$ -diketone complexes of copper(II). *Inorganic Chemistry*. 2,[1], pp 97, **1963**.

247. Kim, Y.; Yoon, S.; Kim, H.; Ferroelectric properties of lead titanate films deposited by low pressure chemical vapor deposition. *Journal of Electrochemical Society*. 139,[9], pp 2559-2562, **1992**.

248. Liu, M.; He, E.; Wang, P.; Rao, Y.; Zeng, Y.; Li, C.; Preparation and properties of lead-based ferroelectric thin films. *Materials Science and Engineering: C*. 3,[3-4], pp 241-244, **1995**.

249. Pontes, F. M.; Rangel, J. H. G.; Leite, E. R.; Longo, E.; Varela, J. A.; Araújo, E. B.; Eiras, J. A.; Low temperature synthesis and electrical properties of PbTiO<sub>3</sub> thin films prepared by the polymeric precursor method. *Thin Solid Films*. 366,[1-2], pp 232-236, **2000**.

250. Palkar, V. R.; Purandare, S. C.; Poonawala, N.; Apte, P. R.; Pinto, R.; Multani, M. S.; Aqueous sol-derived ferroelectric thin films of PbTiO<sub>3</sub> directly on Si(100) substrate. *Materials Research Bulletin*. 32,[5], pp 515-521, **1997**.